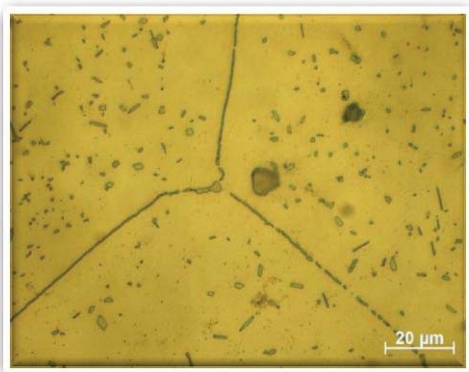


Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais (DEMM)

Alteração das propriedades mecânicas de uma liga UNS N08826 por tratamento térmico de envelhecimento



MIEMM

Trabalho realizado por: Bruno Vieira

Orientado por: Professor Doutor Henrique Santos

Orientado na FERESPE por: Eng.º Joaquim Santos

Porto, Julho de 2010

CANDIDATO: Bruno Miguel Gomes Vieira

Código: 050508003

TÍTULO: Alteração das propriedades mecânicas de uma liga UNS N08826 por tratamento térmico de envelhecimento

DATA: 6 de Outubro de 2010

LOCAL: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - Sala F103- 14:00h

JÚRI: PRESIDENTE: Professor Doutor Manuel Fernando Gonçalves Vieira (DEMM/FEUP)

ARGUENTE: Professora Doutora Ana Maria Pires Pinto (DEM/EEUM)

ORIENTADOR: Professor Doutor Henrique Manuel Cunha Martins dos Santos

(DEMM/FEUP)

Índice	pág.
Agradecimentos.....	vii
Glossário.....	ix
Resumo.....	xi
Abstract	xii
Capítulo 1 - Enquadramento teórico	1
1.1. Introdução	1
1.2. Ligas de níquel.....	3
1.3. Mecanismos de endurecimento	6
1.3.1. Endurecimento por deformação	7
1.3.2. Endurecimento por diminuição do tamanho de grão	8
1.3.3. Endurecimento por solução sólida	9
1.3.4. Endurecimento por precipitação	10
1.3.4.1. Processos de nucleação	12
1.3.4.1.1. Nucleação homogénea.....	12
1.3.4.1.2. Nucleação heterogénea.....	14
1.3.4.2. Crescimento dos precipitados.....	15
1.3.4.3. Zonas livres de precipitados	17
1.4. Tratamento térmico das ligas de níquel	18
1.5. Microestrutura das ligas de níquel.....	22
1.5.1. Influência dos elementos de liga.....	23
1.5.2. Fases presentes na microestrutura.....	25
1.5.2.1. Fases γ'' e δ	25
1.5.2.2. Carbonetos.....	26

1.5.2.3. Fase σ	28
1.5.2.4. Fase de Laves	28
1.6. Liga de níquel de fundição UNS N08826	29
Capítulo 2 - Materiais e procedimento experimental	30
2.1. Material utilizado para a realização do estudo	30
2.2. Ciclos de tratamentos térmicos a que a liga UNS N08826 foi submetida.....	30
2.2.1. Tratamento de solubilização a 1100°C.....	30
2.2.2. Tratamento de solubilização a 1200°C.....	31
2.2.2.1. Determinação dos picos de endurecimento	31
2.2.2.2. Caracterização do sobreenvelhecimento a 900°C	32
2.2.2.3. Diminuição do estágio do tratamento de solubilização a 1200°C	32
2.3. Preparação das amostras para caracterização metalográfica	33
Capítulo 3 - Resultados e discussão de resultados	33
3.1. Resultados verificados em todos os tratamentos	33
3.3. Caracterização do tratamento de solubilização a 1100°C.....	36
3.3.1. Tratamento de solubilização a 1100°C sem envelhecimento.....	36
3.3.2. Tratamento de solubilização a 1100°C/4h com envelhecimento	39
3.3.3. Tratamento de solubilização a 1100°C/8h com envelhecimento	41
3.4. Caracterização do tratamento de solubilização a 1200°C.....	44
3.4.1. Tratamento de solubilização a 1200°C sem envelhecimento.....	44
3.4.2. Tratamento de solubilização a 1200°C/4h seguido de envelhecimento	46
3.4.3. Caracterização do sobreenvelhecimento a 900°C	51
3.4.4. Diminuição do estágio do tratamento de solubilização a 1200°C.....	53

3.5. Relação entre R_m e $R_{0.2}$ vs dureza HV	54
Capítulo 4 - Conclusões	55
Bibliografia.....	56

Agradecimentos

À empresa *FERESPE (Fundição de Ferro e Aço)* pela oportunidade que me concedeu na realização da dissertação.

Ao meu orientador Professor Doutor Henrique Santos por ter aceitado esta tarefa, assim como pelo apoio dispensado, interesse, encorajamento, acompanhamento e pelos meios postos à disposição para a realização deste trabalho.

Ao Eng.º Joaquim Santos pela ajuda, interesse, e disponibilidade em todas as etapas da realização da dissertação.

Aos meus pais e namorada pelo carinho, cumplicidade encorajamento, compreensão, paciência que me deram durante a realização do trabalho.

Aos meus amigos, em especial ao Filipe Rodrigues pelo apoio, cumplicidade, companheirismo e sobretudo pela presença constante ao meu lado.

À minha entidade patronal, *Companhia de Hipermercados S.A.*, permitindo uma elevada flexibilidade no horário laboral que foi fundamental para a realização das várias tarefas do trabalho.

Ao Eng.º George F. Vander Voort, consultor da *Struers*, pela disponibilidade, acompanhamento e facultando algumas informações bastante relevantes nas etapas finais da dissertação.

A todas as pessoas que estiveram envolvidas e me ajudaram no desenvolvimento deste trabalho e que não foram mencionadas um enorme e sincero agradecimento.

A todos, muito obrigado!

Glossário

Termos presentes nas equações

- ΔG_0 - Variação da energia livre padrão
 ΔT - Variação de temperatura (sobreaquecimento)
 T_e - Temperatura de equilíbrio
 ΔG - Variação da energia de *Gibbs*
 ΔG_v - Energia livre de volume
 γ - Energia superficial associada à interface núcleo/matriz
 ΔG_s - Variação da energia de *Gibbs* associada à deformação da rede cristalina
 r - Raio de um núcleo esférico
 A - Área da superfície do núcleo
 V - Volume do núcleo
 ΔG_{r_0} - Energia livre crítica para a nucleação
 r_0 - Raio crítico para a nucleação
 X_0 - Composição inicial
 X_e - Composição de equilíbrio
 ΔX - Variação da composição
 ΔG_d - Energia livre libertada por meio da destruição do defeito
 $A_{\alpha\beta}$ - Área de α/β na interface da energia $\gamma\alpha\beta$ produzida
 $A_{\alpha\alpha}$ - Área de α/α energia de fronteira de grão
 D - Taxa de difusão
 t - Tempo

Propriedades mecânicas

- R_m - Tensão de ruptura (MPa)
 $R_{0.2}$ - Tensão limite de proporcionalidade a 0,2% (MPa)
 ϵ - Extensão após ruptura (%)

Resumo

Este trabalho foi realizado em parceria com a *FERESPE* e teve como principal objectivo analisar a influência do tratamento térmico nas propriedades mecânicas da liga UNS N08826, de forma a atingir as propriedades mecânicas exigidas pela norma ASTM A 494. O tratamento térmico no qual as propriedades mecânicas impostas pela norma foram atingidas foi através do tratamento de solubilização à temperatura de 1200°C com um estágio de 4 horas, seguido de arrefecimento em água; posteriormente foi realizado um envelhecimento à temperatura de 900°C com um estágio de 1 hora, seguido de arrefecimento em água. A utilização de temperaturas de solubilização próximas a 1100°C promove o início da precipitação de uma fase rica em nióbio e não a produção de uma solução sólida sobressaturada. Temperaturas de envelhecimento mais baixas promovem uma menor cinética de precipitação da fase γ'' . Foi identificada uma relação de 2,6 entre a resistência à tracção e a dureza *Vickers* para esta liga no estado tratado, enquanto a relação entre a tensão limite de proporcionalidade a 0,2% e a dureza é de 1,7.

Palavras-chave: Liga UNS N08826, Ni_3Nb (γ'' e δ), tratamento térmico, envelhecimento, precipitação, solubilização e dureza.

Abstract

This work was conducted in partnership with *FERESPE* and had as main objective to study the influence of heat treatment on mechanical properties of the alloy UNS N08826 in order to achieve the mechanical properties required by ASTM A 494. The heat treatment allowing the satisfaction of the material properties was verified for the solutioning at 1200°C during 4 hours followed by water cooling plus a 900°C aging four 1 hour also followed by water cooling. The use of solution temperatures near 1100°C promotes the precipitation of a niobium-rich phase and not the production of a solid solution. Lower aging temperatures promote a lower precipitation kinetics of γ'' phase. Was identified a relationship of 2,6 between tensile strength and *Vickers* hardness for this alloy in the state of heat treated, while the relationship between the yield strength and the *Vickers* hardness is 1,7.

Keywords: Alloys UNS N08826, Ni_3Nb (γ'' e δ), heat treatment, aging, precipitation hardening, solution, hardness.

Capítulo 1 - Enquadramento teórico

1.1. Introdução

Actualmente existe uma grande preocupação da indústria em promover o desenvolvimento dos materiais de forma a estes superarem as suas fragilidades e a satisfazer as condições de serviço cada vez mais exigentes [1]. As principais indústrias que promovem o desenvolvimento dos materiais são a aeronáutica, aeroespacial, petroquímica e química [1, 2]. Estas indústrias exigem que os materiais possuam características como a elevada resistência à corrosão (a meios líquidos) assim como a resistência a altas temperaturas. Os materiais mais utilizados por estas indústrias são as superligas assim como os aços inoxidáveis, sendo as superligas mais resistentes (resistência mecânica assim como na resistência à corrosão) em ambientes mais agressivos [2, 3].

Uma superliga é uma liga metálica que apresenta uma excelente resistência mecânica e à fluência a altas temperaturas (540°C), boa estabilidade superficial e ainda deve possuir uma boa resistência à corrosão a meios líquidos e a altas temperaturas [1, 4]. As superligas são constituídas por três grupos de materiais: as ligas à base de níquel, as ligas de ferro-níquel e as ligas à base de cobalto, sendo geralmente utilizadas a temperaturas superiores a 540°C [4]. A presença de elementos de liga em quantidade suficiente faz com que os três tipos de superligas possuam uma matriz austenítica (γ) cúbica de faces centradas (CFC) estável até à fusão. As superligas são relativamente pesadas, podendo a densidade variar entre 7,8 e 9,4 g/cm³ [4]. Esta é influenciada pela adição de elementos de liga, por exemplo a presença do alumínio, o titânio e o crómio reduzem a densidade da superliga, enquanto a presença de elementos como tungsténio, o rénio e o tântalo aumentam a sua densidade [5].

Entre as superligas as ligas à base de níquel são as mais utilizadas devido apresentarem a melhor relação entre propriedades mecânicas e o seu custo [1, 5].

O níquel é um dos metais mais importantes no universo industrial desempenhando um papel bastante importante nas ligas ferrosas como elemento de liga. De acordo com os dados relativos a 2008 do consumo de níquel, cerca de 58% de níquel produzido é utilizado como elemento de liga nos aços inoxidáveis (vide figura 1), sendo esta a sua principal aplicação. A segunda principal aplicação do níquel reside na produção das suas ligas que em 2008 representava apenas 12% [6]. A menor utilização do níquel para a produção das suas ligas deve-se ao facto das ligas níquel apresentarem um custo mais elevado quando comparado com os aços inoxidáveis.

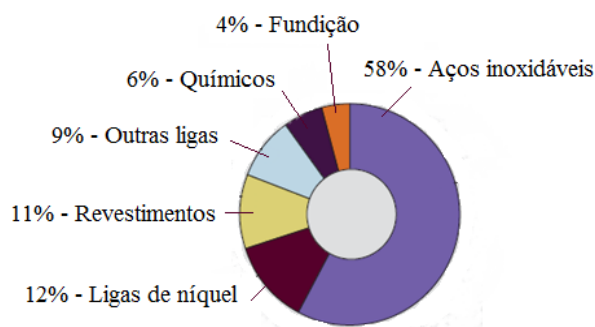


Fig. 1 – Dados relativos ao consumo de níquel referente ao ano de 2008 [6].

As ligas de níquel têm como principal mercado a indústria aeronáutica sendo também utilizadas na indústria naval, nuclear, petroquímica, entre outras [1, 5]. Na figura 2 estão representadas algumas aplicações típicas das ligas de níquel.

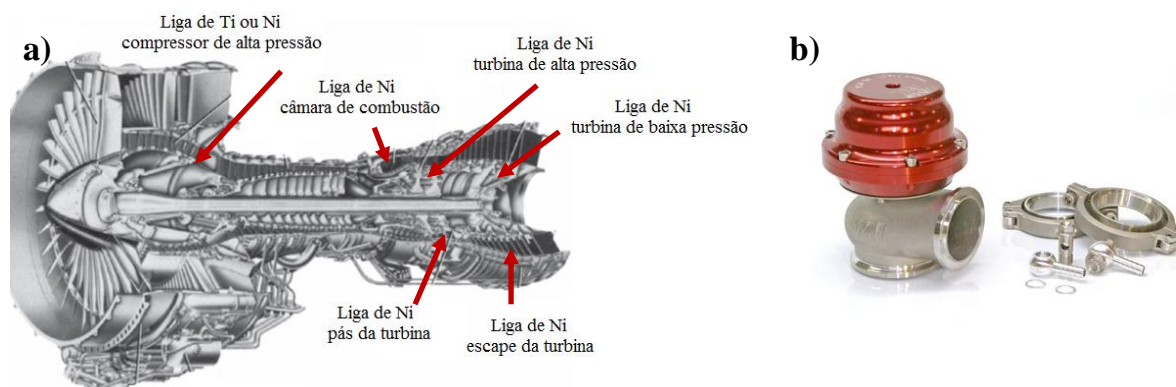


Fig. 2 – Alguns exemplos de aplicações das ligas níquel **a)** num motor a jacto [5]; **b)** válvula para a indústria química [7].

As ligas de níquel podem ser classificadas como ligas de fundição, ligas de conformação plástica e ligas de pulverometalurgia, sendo as ligas mais altamente ligadas produzidas pelo processo de fundição [5]. As peças produzidas por estes processos podem ser ligadas através de processos de soldadura, sendo o grau de exigência muito maior para as ligas com quantidades elevadas de elementos endurecedores por precipitação (como o alumínio, o titânio e o nióbio) devido à possível formação de fases frágeis [5].

As propriedades das ligas de níquel podem ser controladas através de ajustes na composição química da liga, por conformação plástica e por tratamento térmico para que os produtos finais possuam as características desejadas [5]. Analisando a figura 3 é possível verificar que o aumento da temperatura promove uma diminuição dos valores de resistência, sendo as ligas de níquel assim como as ligas de ferro-níquel (endurecidas por precipitação) as que

apresentam os maiores valores de resistência. As ligas de níquel são utilizadas para aplicações ainda mais exigentes a altas temperaturas, sendo esta uma característica especial destas ligas. Elas conseguem suportar cargas a temperaturas até 80% da sua temperatura de fusão [5].

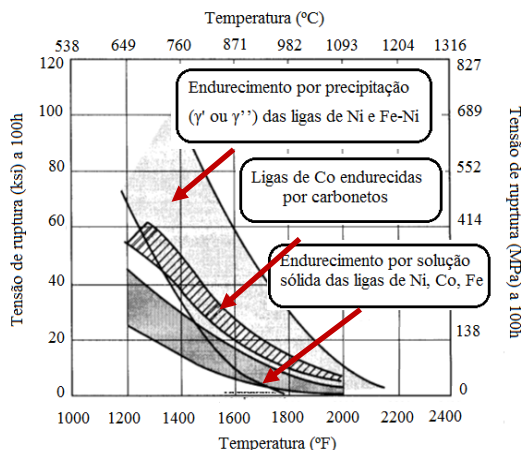


Fig. 3 - Variação da tensão de ruptura com a temperatura para os três grupos de superligas [5].

1.2. Ligas de níquel

As ligas de níquel têm suscitado um crescente interesse na indústria devido às suas principais características como a resistência à corrosão e resistência a altas temperaturas. A nível da resistência à corrosão as ligas de níquel preenchem a lacuna de desempenho existente entre os aços inoxidáveis e as ligas de materiais mais exóticos como o tântalo (vide figura 4) [8].

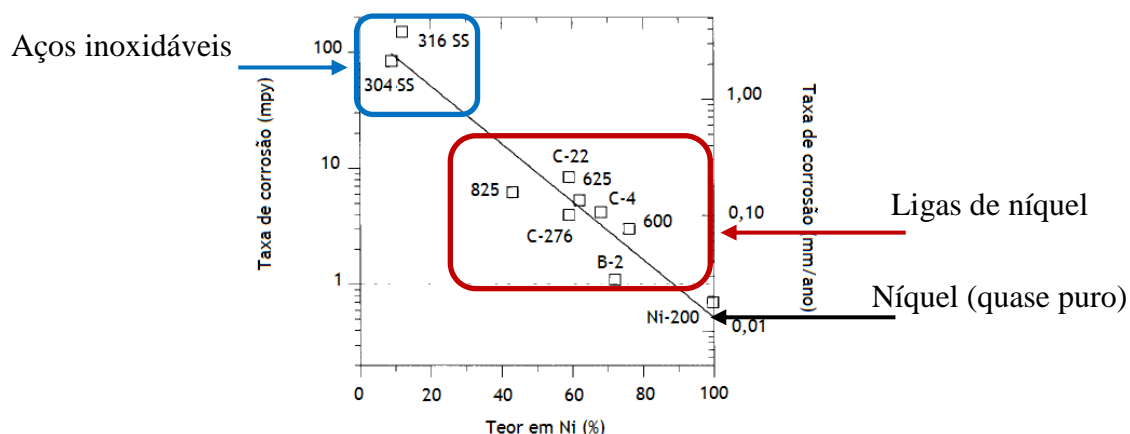


Fig. 4 – Influência do teor em níquel na taxa de corrosão num ambiente com 50% hidróxido de sódio (NaOH) à temperatura de 150°C [10].

Devido ao elevado custo as ligas de níquel são normalmente escolhidas apenas para condições de serviço severas onde a manutenção ou pureza do produto (em contacto com a liga

metálica) é de grande importância e onde aços inoxidáveis ou outros materiais alternativos não conseguem cumprir com as exigências [9]. As vantagens das ligas à base de níquel em relação aos aços inoxidáveis são as seguintes:

1. maior resistência à corrosão sob-tensão;
2. maior resistência à corrosão uniforme em especial em meios ácidos redutores como o clorídrico;
3. maior resistência à corrosão localizada como a corrosão por picadas [8].

Estas vantagens devem-se essencialmente a três características das ligas de níquel. A primeira é do níquel ser um metal mais nobre que o ferro sendo capaz de promover a repassivação do filme de óxido protector na superfície do material [9]. A segunda é de apresentarem uma estrutura cúbica de faces centradas até a fusão mantendo as principais características microestruturais assim como as suas propriedades mecânicas. A terceira é a elevada capacidade de acolher elementos liga como o crómio e o molibdénio de forma a promover uma melhoria significativa nas suas propriedades em especial na resistência à corrosão [8]. Os teores de crómio e o molibdénio (assim como outros elementos) presentes na liga vão influenciar o índice de resistência à corrosão por picadas (*PREN - Pitting Resistance Equivalent number* (vide equação 1)), sendo o níquel capaz de dissolver no máximo 35% de crómio e 20% de molibdénio (% em massa) [11].

$$PREN = \%Cr + 1,5 (\%Mo + \%W + \%Nb) + 30\%N - 0.5\%Cu \quad \text{Equação 1}$$

Como já foi referido anteriormente as ligas de níquel podem ser classificadas como ligas de fundição, ligas de conformação plástica e ligas de pulverometalurgia. Normalmente as ligas de níquel de fundição têm uma liga semelhante de conformação plástica, podendo ser utilizadas em conjunto visto possuírem propriedades mecânicas parecidas proporcionando um desempenho idêntico. As ligas de fundição diferem das de conformação plástica em alguns elementos de liga presentes, sendo estes adicionados com o objectivo de melhorar a fluidez da liga no processo de fundição [12].

As ligas à base de níquel são normalmente conhecidas pelos seus nomes comerciais, sendo geralmente classificadas através da sua composição (vide figura 5) [12].

As ligas de níquel comercialmente puro são aquelas que contêm principalmente níquel (cerca de 99% em massa), existindo uma família inteira de ligas de níquel comercialmente puro, as ligas 200 e 201. Estas ligas apresentam baixos valores de propriedades mecânicas (resistência

e dureza), e são principalmente utilizadas pela sua elevada resistência à corrosão em ambientes corrosivos [12]. Devido à liga 201 possuir um limite de solubilidade para o carbono de 0,02% em massa, esta pode ser utilizada a temperaturas superiores a 315°C sem o perigo de sofrer a grafitação. O carbono apresenta uma elevada mobilidade na matriz de níquel a temperaturas superiores a 315°C, adições de carbono superior ao limite de solubilidade irão resultar na precipitação de partículas de grafite provocando uma diminuição das propriedades mecânicas [12].

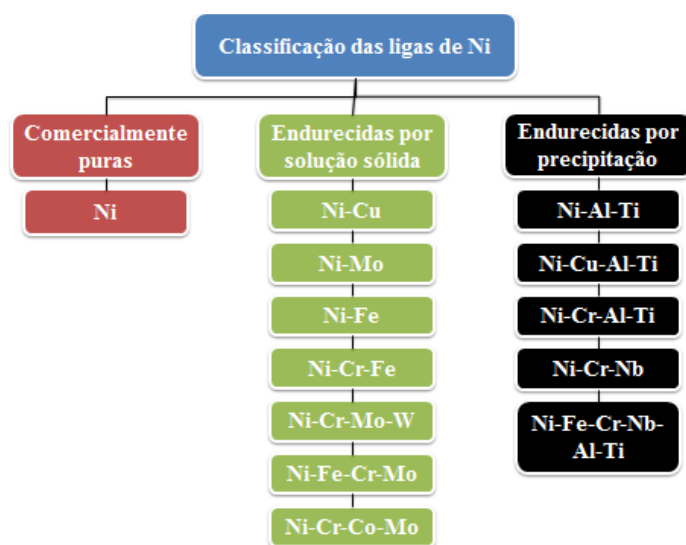


Fig. 5 – Esquema relativo à classificação das ligas de níquel [12].

Os principais mecanismos de endurecimento para as ligas de níquel são o endurecimento por solução sólida e o endurecimento por precipitação [6].

As ligas de níquel podem ser endurecidas por solução sólida através de vários elementos como o crómio, o molibdénio e o tungsténio [9, 12]. No endurecimento por solução sólida os elementos de liga podem formar soluções sólidas substitucionais ou intersticiais (dependendo da relação de tamanhos atômicos entre o solvente e o soluto) impondo deformações nas redes cristalinas. A interação entre os campos de tensão formados e as deslocamentos provoca uma restrição à movimentação das deslocamentos, endurecendo a liga [13]. O valor máximo da tensão de ruptura (R_m) para as ligas de níquel endurecidas por solução sólida é de 830 MPa enquanto os valores da tensão limite de proporcionalidade a 0,2% ($R_{0.2}$) variam entre 345 e 480 MPa. Estas ligas podem ser utilizadas numa vasta gama de aplicações onde o principal requisito é uma boa resistência à corrosão [12]. O exemplo mais comum das ligas de níquel endurecidas por solução sólida são as ligas níquel-cobre. O níquel e o cobre são elementos isomorfos, isto é, apresentam uma solubilidade completa o que permite a produção de ligas

monofásicas em toda a gama de composições [12]. As ligas de níquel-cobre apresentam como principal propriedade a boa resistência à corrosão generalizada assim como a resistência à corrosão em meios marítimos [9, 12]. Outro exemplo de ligas de níquel endurecidas por solução sólida são as ligas níquel-ferro; estas são utilizadas devido ao seu baixo coeficiente de expansão térmica ou pelas suas boas propriedades eléctricas. Estas ligas com cerca de 36% em massa de ferro apresentam o menor coeficiente de expansão de todas as ligas de níquel [12].

Quando existe a necessidade de utilizar ligas com propriedades mecânicas mais elevadas é normal recorrer às ligas de níquel endurecidas por precipitação. As ligas de níquel endurecidas por precipitação possuem elementos de liga como o titânio, o alumínio e o nióbio que formam precipitados visando promover o endurecimento através de tratamentos térmicos adequados. Os precipitados mais comuns destas ligas são o γ' , que pode representar os compostos Ni_3Al , o Ni_3Ti e o $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$, e o γ'' que representa o composto Ni_3Nb . Através da combinação da composição química e dos tratamentos térmicos as ligas endurecidas por precipitação podem atingir valores de R_m superiores a 1380 MPa enquanto os valores da tensão limite de proporcionalidade a 0,2% ($R_{0,2}$) podem atingir os 1035 MPa [5, 9, 12].

Sabendo que cada mecanismo de endurecimento vai influenciar as propriedades dos materiais de forma diferente torna-se imperioso conhecer mecanismos de endurecimento assim como as suas principais características.

1.3. Mecanismos de endurecimento

Os mecanismos de endurecimento dos materiais metálicos baseiam-se no princípio de quanto maior a dificuldade imposta à movimentação das deslocações maior será a resistência do material. A resistência de um material pode ser modificada controlando o número, distribuição e tipo de dificuldades impostas à passagem das deslocações. O aumento da resistência varia para cada tipo de dificuldade formada através dos diferentes mecanismos de endurecimento [13]. Os mecanismos de endurecimento utilizados nos materiais são quatro:

- endurecimento por deformação;
- endurecimento por diminuição do tamanho de grão;
- endurecimento por solução sólida;
- endurecimento por precipitação de fases secundárias.

1.3.1. Endurecimento por deformação

Todos os materiais cristalinos apresentam linhas de descontinuidades estruturais dentro de cada cristal ou grão, estas imperfeições lineares são chamadas deslocações. A presença e movimentação destes defeitos asseguram a ductilidade ao material, e permitem que este se deforme sem destruir a estrutura básica do material. As deslocações podem ser formadas durante a solidificação do material assim como por deformação plástica, podendo estas ser de dois tipos: cunha e parafuso (vide figura 6) [14]. A deslocação cunha caracteriza-se pela introdução de um semi-plano extra na rede cristalina, originando assim uma imperfeição na rede (lacuna), promovendo assim a movimentação de planos. O vector de *Burgers* (vector que rege a deslocação dos átomos) é perpendicular ao vector de movimento [14]. Nas deslocações do tipo parafuso o vector de *Burgers* é paralelo ao vector de deslocação, com a particularidade de mudar de plano de deslocamento [14].

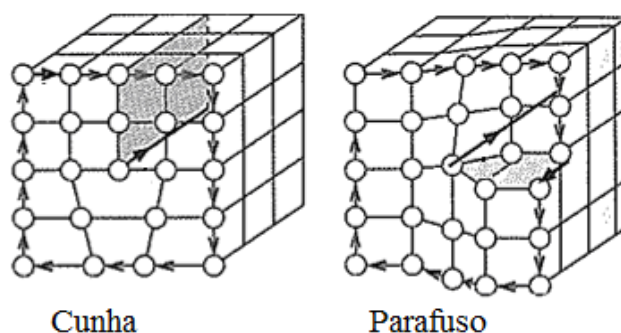


Fig. 6 – Esquema referente às deslocações do tipo cunha e parafuso [14].

Uma deslocação ao mover-se num cristal encontra frequentemente obstáculos, nesse caso a deslocação pára de se movimentar e diz-se que está “ancorada” [15]. A aplicação de uma tensão faz com que a linha de deslocação se curve entre os obstáculos (vide figura 7-a). Este encurvamento da deslocação é contrariado pelo aumento da energia associado ao aumento do comprimento da linha de deslocação. A tensão necessária para movimentar a deslocação é em função do raio de curvatura da deslocação [15]. O encurvamento pode fechar sobre ele próprio e dar origem a um anel de deslocação e este processo pode repetir-se inúmeras vezes sendo designado por fonte de *Frank Read* e permite explicar a multiplicação de deslocações num material [15].

Quando um metal é deformado plasticamente promove a formação de um elevado número de deslocações, diminuindo a sua mobilidade, encruando o metal. As deslocações ao interagirem com os obstáculos, como fronteiras de grão ou precipitados, vão ter dificuldades na sua

movimentação dando origem a um aumento da resistência mecânica do material e à diminuição da ductilidade (vide figura 7-b) [14].

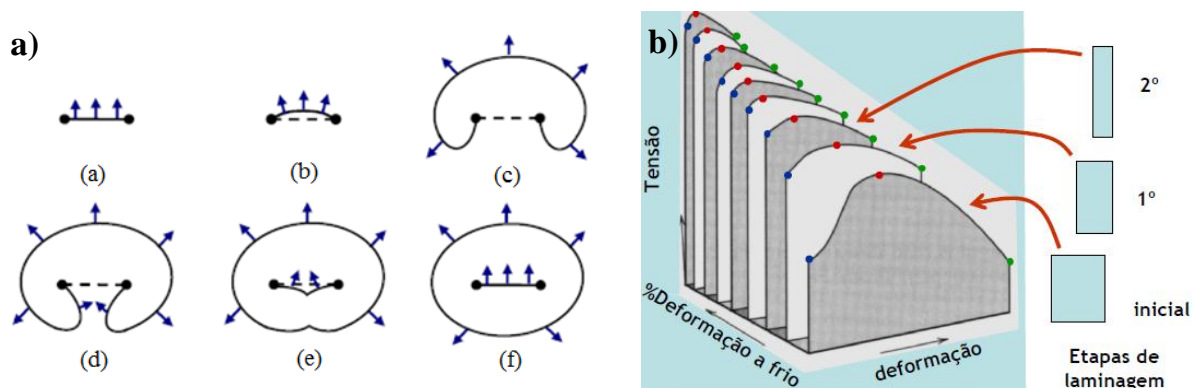


Fig. 7 – a) Esquema representativo das várias etapas da fonte de Frank Read [15]; b) Efeito da deformação nas propriedades mecânicas de um aço de baixo carbono [13].

1.3.2. Endurecimento por diminuição do tamanho de grão

Uma fronteira de grão pode ser definida como sendo a região limite entre dois grãos vizinhos que possuem orientações cristalográficas diferentes e actua como uma barreira à movimentação das deslocações [14]. Na figura 8-a é possível observar que as fronteiras de grão actuam como barreiras à movimentação das deslocações por dois motivos:

- os grão possuem orientações cristalográficas diferentes e quando uma deslocação se move do grão A para o grão B deve mudar a sua direcção e isso é tanto mais difícil quanto maior for a diferença da orientação cristalográfica entre os grãos;
- a desorganização atômica na fronteira de grão resulta numa descontinuidade no plano de deslizamento de um grão para o outro [14].

Desta forma as deslocações acumulando-se junto à fronteira de grão criando uma tensão de recuo cada vez mais forte repelindo o deslizamento de novas deslocações (figura 8-b) [13].

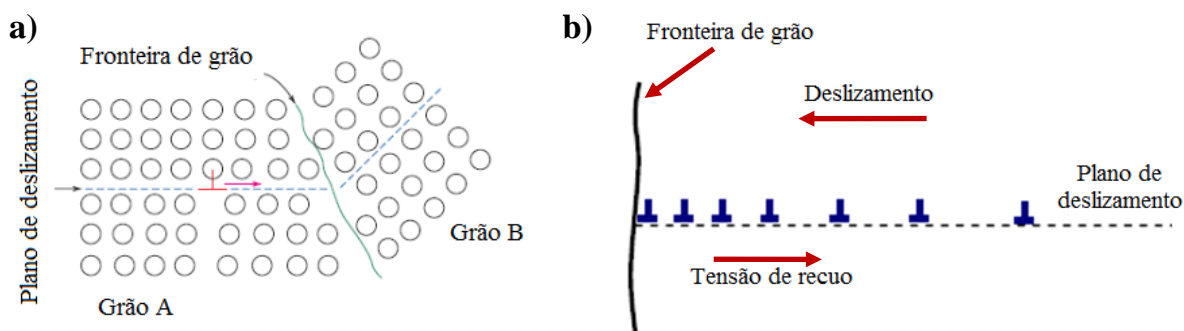


Fig. 8 – a) Movimento de uma deslocação que irá encontrar no seu caminho uma fronteira de grão [14]; b) Empilhamento de deslocações numa fronteira de grão [13].

A diminuição do tamanho de grão implica um aumento da área total de fronteiras de grão, promovendo a diminuição no caminho livre médio que as deslocações podem deslizar sem encontrar um obstáculo [13, 14]. A diminuição do caminho livre médio resulta num aumento da resistência mecânica do metal; por exemplo considerando-se dois materiais com a mesma densidade de deslocações, aquele que possuir menor tamanho de grão é mais resistente [15, 16]. A relação entre a resistência do material e o tamanho de grão é conhecida pela relação *Hall-Petch* [14]. Na figura 9 está representada a influência do tamanho de grão nos valores de $R_{0.2}$ para uma liga de latão 70-30. O tamanho de grão pode ser controlado pela velocidade de solidificação e também por processos de deformação plástica seguido por um tratamento térmico apropriado [14].

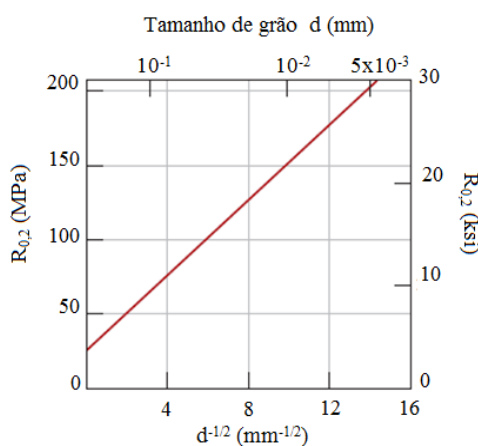


Fig. 9 – Efeito do tamanho de grão sobre os valores de $R_{0.2}$ de um latão 70-30 [14].

1.3.3. Endurecimento por solução sólida

Os metais no estado puro possuem menores valores de resistência mecânica do que as ligas produzidas do mesmo metal. Para promover o aumento da resistência do metal adicionam-se elementos de liga que podem formar soluções sólidas substitucionais ou intersticiais (dependendo da relação de tamanhos atômicos entre o solvente e o soluto) impondo deformações nas redes cristalinas, isto é, o endurecimento por solução sólida [14]. Por exemplo, um átomo que seja menor (intersticial) do que um átomo do sistema cristalino que ele substitui exerce forças de compressão sobre a rede cristalina circundante, enquanto um átomo substitucional impõe forças tracção na sua vizinhança (vide figura 10) [14].

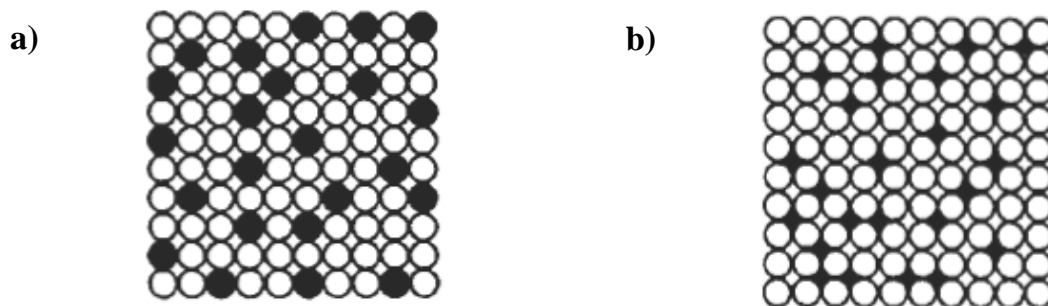


Fig. 10 – Representação da deformação provocada pela presença de átomos **a)** substitucionais; **b)** intersticiais [14].

A interacção entre estes campos de tensão e as deslocações provoca uma restrição à movimentação das deslocações, endurecendo a liga. Na figura 11 é possível observar a influência do endurecimento por solução sólida numa liga de cobre-níquel.

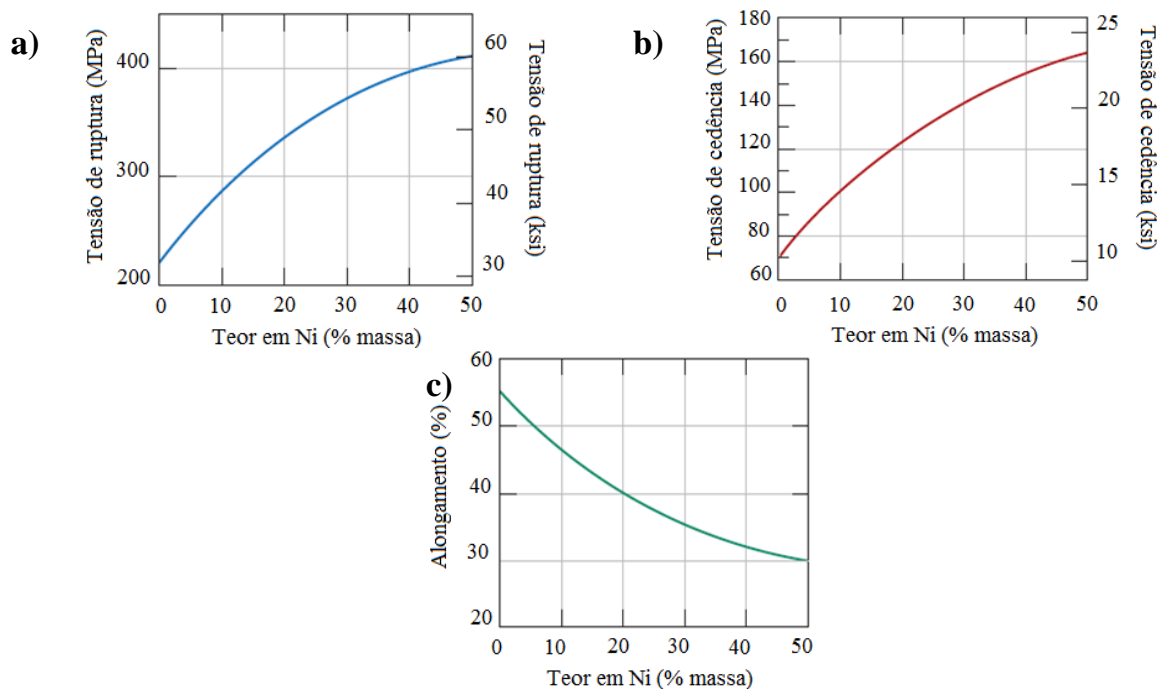


Fig. 11 – Efeito da adição de níquel em ligas de cobre nos valores de **a)** R_m ; **b)** $R_{0.2}$ e **c)** ϵ [14].

1.3.4. Endurecimento por precipitação

No endurecimento por precipitação ou envelhecimento ocorre a precipitação de fases secundárias que estão dispersas no interior da matriz, através de tratamentos térmicos adequados [16]. A precipitação das fases secundárias ocorre por processos de nucleação e crescimento, sendo bastante importante conhecer as interfaces entre as fases sólidas. Se a fase

precipitada β tem a mesma estrutura cristalina e um parâmetro de malha semelhante da fase α , as duas fases podem formar interfaces coerentes (vide figura 12-a) [17]. Se as malhas do precipitado são aproximadamente similares às da matriz e coincidem ao longo de um conjunto de direcções cristalográficas, mas não ao longo de outra direcção, sendo as deslocações necessárias para acomodar a diferença nos parâmetros de malha, formando-se uma interface semi-coerente (vide figura 12-b) [17]. Quando as duas fases apresentam estruturas cristalinas completamente diferentes ou quando as malhas estão orientadas aleatoriamente e não há possibilidade de uma boa continuidade cristalográfica então forma-se uma interface incoerente (vide figura 12-c) [17].

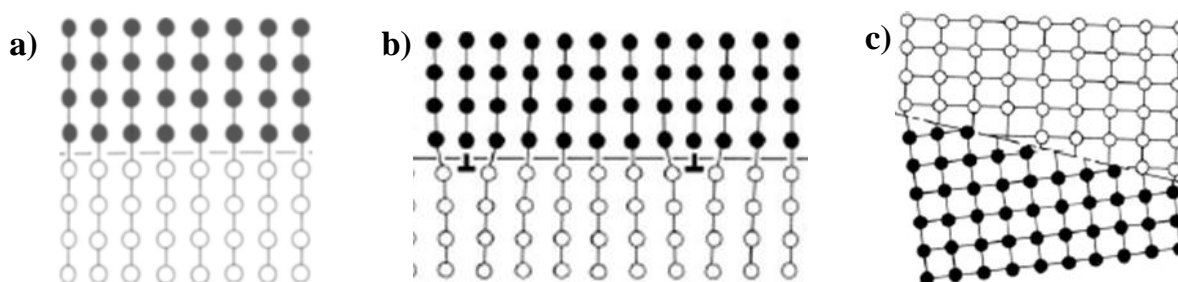


Fig. 12 – Interface **a)** coerente; **b)** semi-coerente; **c)** incoerente, entre fases sólidas [17].

Assim como nos outros mecanismos de endurecimento, as partículas de fases secundárias dificultam a movimentação das deslocações. Existem duas formas da deslocação atravessar as partículas: a deslocação pode cortar ou contornar as partículas, dependendo da interface entre a partícula e a matriz. As deslocações cortam os precipitados mais pequenos com interfaces coerentes e semi-coerentes com a matriz (figura 13-a) [18]. Precipitados mais estáveis, com estruturas mais próximas das dos compostos intermetálicos, são mais duros e mais resistentes à passagem das deslocações. Desta forma as deslocações não conseguem cortar os precipitados maiores, estáveis, com interfaces incoerentes. Quanto maiores são os precipitados maior é o seu espaçamento e mais facilmente são ultrapassados pelas deslocações. A passagem das deslocações através dos espaços entre os precipitados vai tornando o deslizamento mais difícil, devido ao aumento do número anéis de deslocações (figura 13-b) [19]. Em ambos os casos verifica-se um aumento da resistência à passagem da deslocação, isto é, um endurecimento do material.

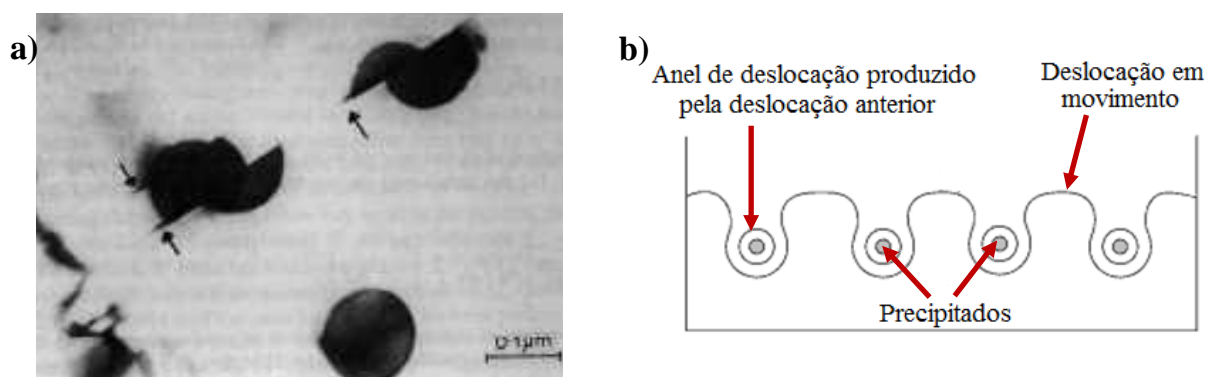


Fig. 13 – a) Corte do precipitado provocado pela passagem de uma deslocação [18]; b) mecanismo de Orowan para a movimentação das deslocações [19].

1.3.4.1. Processos de nucleação

A nucleação de uma nova fase inicia-se pela formação de pequenos agregados de átomos na fase α , com a composição química e a estrutura muito próxima de β . Esses agregados podem formar-se aleatoriamente na matriz e diz-se então que a nucleação é homogénea ou podem formar-se preferencialmente em defeitos estruturais como deslocações, fronteiras de grão, maclas e inclusões e neste caso chama-se que a nucleação é heterogénea [17].

1.3.4.1.1. Nucleação homogénea

Para visualizar melhor o processo de nucleação homogénea vamos considerar a liga com a composição X_0 da figura 14-a tratada termicamente à temperatura T_1 e arrefecida rapidamente até à temperatura T_2 . O arrefecimento rápido vai promover a formação de uma solução sobressaturada de átomos de B. Quando a transformação $\alpha + \beta$ estiver concluída a energia livre do sistema terá diminuído, e a ΔG_0 é a força motriz para que ocorra a transformação. A força motriz para a precipitação aumenta com o aumento do sobrearrefecimento (ΔT) abaixo da temperatura de equilíbrio *solvus* (T_e). A variação de energia livre (ΔG) é associada à nucleação homogénea de um núcleo da nova fase e é igual à soma da mudança da energia livre de volume (ΔG_v) e da energia interfacial (γ) necessária para formar a nova superfície. Em sistemas de transformações sólidas deve ser introduzido um termo associado à energia de deformação (ΔG_s) provocada pela formação da nova fase [17]. A equação 2 traduz o processo de nucleação homogénea.

$$\Delta G = V\Delta G_v + A\gamma + \Delta G_s \quad \text{Equação 2}$$

No processo de nucleação homogénea existem três factores que contribuem para a variação de energia livre ΔG associada ao processo de nucleação homogénea:

- a temperatura à qual a fase β é estável verifica-se a criação de um volume V relacionado com precipitado β que causará uma redução da ΔG_v ;
- assumindo que a energia interfacial α/β é isotrópica, a criação de uma área A da interface irá provocar um aumento na energia livre de $\Delta \gamma$;
- o volume transformado não se irá ajustar perfeitamente no espaço originalmente ocupado pela matriz, produzindo uma energia de deformação de desajuste $V \Delta G_s$ por unidade de volume da fase β [17].

A relação entre ΔG_{r0} e r_0 está representada na figura 14-b onde se verifica que a energia interfacial de superfície é sempre maior que a energia de volume para raios menores que o r_0 ; neste caso os núcleos são instáveis e não crescem [17].

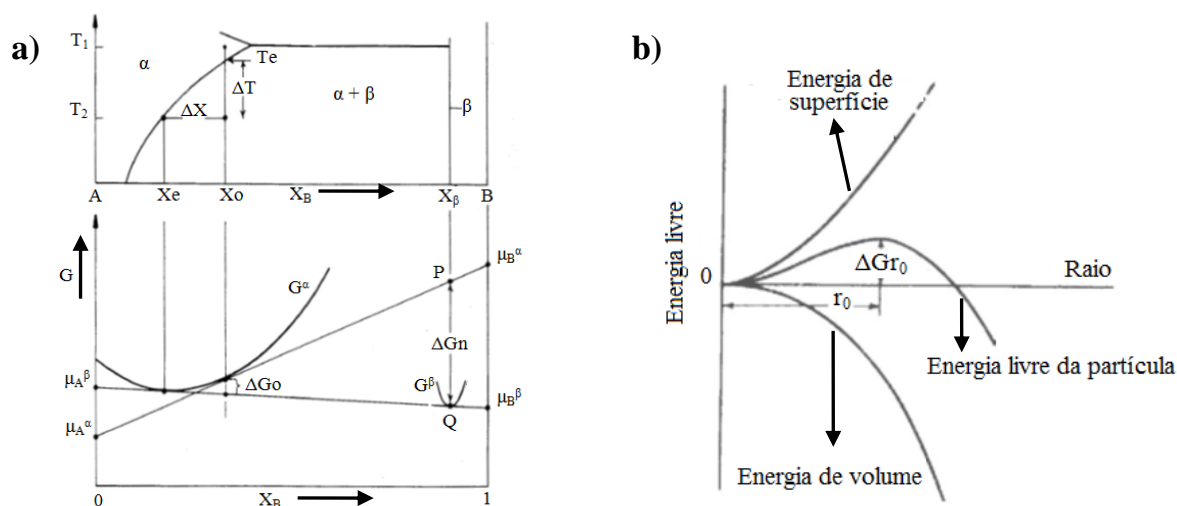


Fig. 14 – **a)** Variação da energia livre durante a precipitação; **b)** Gráfico da energia livre em função do raio do precipitado [17].

O termo ΔG_v é dependente da temperatura enquanto γ e ΔG_s são pouco influenciados pela mesma. O valor de ΔG_v é proporcional à sobressaturação ΔX , definida como $(X_0 - X_e)$, onde X_0 é a composição inicial da liga e X_e a composição de equilíbrio da matriz a uma dada temperatura. Para que a nucleação homogénea suceda são necessárias elevadas sobressaturações. De forma a simplificar a análise considera-se a formação de um precipitado esférico (vide equação 3) [17].

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4\pi r^3}{3} (\Delta G_v - \Delta G_s) \quad \text{Equação 3}$$

O raio r_0 corresponde à condição a partir da qual o núcleo adquire um tamanho estável e pode crescer, visto que a partir deste valor, um aumento no raio ocasiona uma diminuição na energia livre [13, 17]. A condição para crescimento contínuo de um núcleo é que o raio exceda o raio crítico, sendo r_0 definido pela equação 4 [17]. A energia neste ponto, $\Delta G r_0$ (vide equação 5), é a barreira de energia a ser vencida para que haja formação de um núcleo estável e permita o crescimento do precipitado [17].

$$r_0 = \frac{2\gamma}{\Delta G_v - \Delta G_s} \quad \text{Equação 4} \quad \Delta G r_0 = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v - \Delta G_s)^2} \quad \text{Equação 5}$$

1.3.4.1.2. Nucleação heterogénea

O processo de nucleação em sólidos na grande maioria dos casos é a nucleação heterogénea [17]. Os locais propícios para a nucleação heterogénea são defeitos que aumentam a energia livre do material como deslocamentos, fronteiras de grão, falhas de empilhamento e inclusões. Se a criação de um núcleo resulta na destruição de um defeito, alguma energia livre (ΔG_d) será libertada por meio da destruição desse defeito, reduzindo ou até removendo a barreira de energia de activação. A equação 6 traduz o processo de nucleação heterogénea [17].

$$\Delta G = -V(\Delta G_v - \Delta G_s) + A\gamma - V\Delta G_d \quad \text{Equação 6}$$

Vamos escolher um exemplo da nucleação heterogénea numa fronteira de grão para facilitar a análise, sendo que outros defeitos como inclusões e falhas de empilhamento comportam-se de forma semelhante às fronteiras de grão na redução ΔG . Desprezando a energia de deformação, a forma ideal para a formação de núcleos deve ser a que minimiza a energia livre interfacial total [17]. A forma ideal para um núcleo incoerente na fronteira de grão será, duas semiesferas (vide figura 15), assumindo que $\gamma_{\alpha\beta}$ é isotrópica e igual para ambos os grãos na equação 7. O excesso de energia livre associado à formação do núcleo será dada pela equação 8 [17].

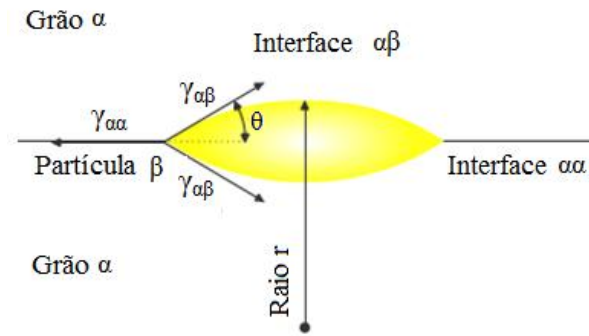


Fig. 15 – Processo de nucleação heterogênea de uma partícula sólida β na fronteira de grão de uma fase sólida α [20].

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{\alpha\alpha}}{2\gamma_{\alpha\beta}} \quad \text{Equação 7} \quad \Delta G = -V \Delta G_v + A_{\alpha\beta}\gamma_{\alpha\beta} - A_{\alpha\alpha}\gamma_{\alpha\alpha} \quad \text{Equação 8}$$

Na equação 8 o volume do núcleo é V , $A_{\alpha\beta}$ é a área de α/β na interface da energia $\gamma_{\alpha\beta}$ produzida, e $A_{\alpha\alpha}$, a área de α/α energia de fronteira de grão destruída durante o processo. Mais uma vez o raio crítico das calotes esféricas será independente da fronteira de grão pela equação 9 [17].

$$r_0 = \frac{2\gamma_{\alpha\beta}}{(\Delta G_v - \Delta G_s)} \quad \text{Equação 9}$$

A capacidade de uma fronteira de grão reduzir ΔG_{het} , ou seja, o local de potencial nucleação depende do $\cos \theta$, ou seja, da relação $\gamma_{\alpha\alpha}/2\gamma_{\alpha\beta}$. A equação 10 representa a energia crítica para a nucleação heterogênea [17].

$$\Delta G_{r_0} = \frac{16\pi\gamma_{\alpha\beta}^3}{3(\Delta G_v - \Delta G_s)^2 0.5(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2} \quad \text{Equação 10}$$

1.3.4.2. Crescimento dos precipitados

O tamanho final e a morfologia de um precipitado são dependentes das taxas de crescimento das várias interfaces formadas com a matriz [21]. A taxa de crescimento é normalmente um problema de difusão onde a atenção recai sobre as transformações que ocorrem durante o

arrefecimento, isto é, o crescimento de uma fase estável através do sobrearrefecimento numa matriz termodinamicamente instável [21]. O exemplo utilizado é de um crescimento de uma interface planar que cresce numa dimensão (vide figura 16-a). A região adjacente ao precipitado (rica em soluto) tem sido empobrecida em soluto. A interface é considerada como estando em equilíbrio e a concentração vs distância na região de depleção é aproximadamente linear [21]. Para além disso assume-se que a precipitação é suficientemente longe de outros precipitados e que não ocorre uma sobreposição de áreas de difusão [21]. Se a interface avançar a uma taxa v (dx/dt) podendo ser definida através da equação 11, onde x representa a espessura do precipitado [17].

Partindo do pressuposto de que o volume molar (V) é uma constante e as concentrações na equação 11 podem ser substituídas por fracções molares ($X = CV_m$). Para além disso por razões de simplicidade pode-se assumir que $C_\beta - C_0 \approx C_\beta - C_e$, dando origem à respectiva à taxa de crescimento representada na equação 12, onde $\Delta X_0 = X_0 - X_e$ representada a sobressaturação antes da precipitação (vide figura 16-b) [17].

$$v = \frac{D(\Delta C_0)^2}{2x(C_\beta - C_e)(C_\beta - C_0)} \quad \text{Equação 11} \quad v = \frac{\Delta X_0}{2(X_\beta - X_e)} \sqrt{\frac{D}{t}} \quad \text{Equação 12}$$

Desta forma pode-se afirmar que:

- distância entre os precipitado obedece a uma lei parabólica;
- para um dado intervalo de tempo a taxa de crescimento é proporcional a sobressaturação;
- velocidade de crescimento é proporcional a $\sqrt{D/t}$ [17].

Na figura 16-b é também possível observar o efeito da composição da liga e da temperatura na taxa de crescimento. Pequenos sobrearrefecimentos promovem uma baixa taxa de crescimento (baixa sobressaturação). Grandes sobrearrefecimentos provocam uma baixa taxa de crescimento devido à baixa difusividade dos átomos [17].

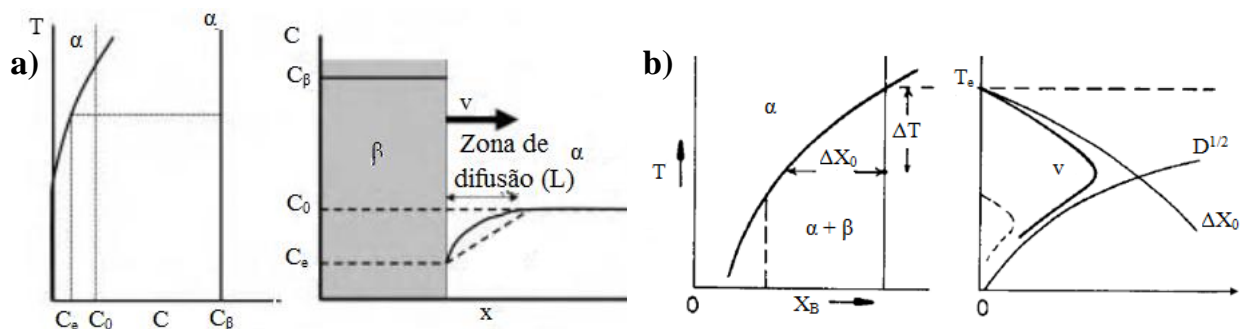


Fig. 16 – a) Representação do crescimento do precipitado [21]; b) Efeito da temperatura e da composição na taxa de crescimento [17].

Os precipitados crescem até um limite, a sobreposição de campos de difusão promovem uma desaceleração no crescimento até parar (concentração da matriz igual concentração de equilíbrio - figura 17). A eliminação dos gradientes de concentração de soluto na interface provoca uma redistribuição completa do soluto [17].

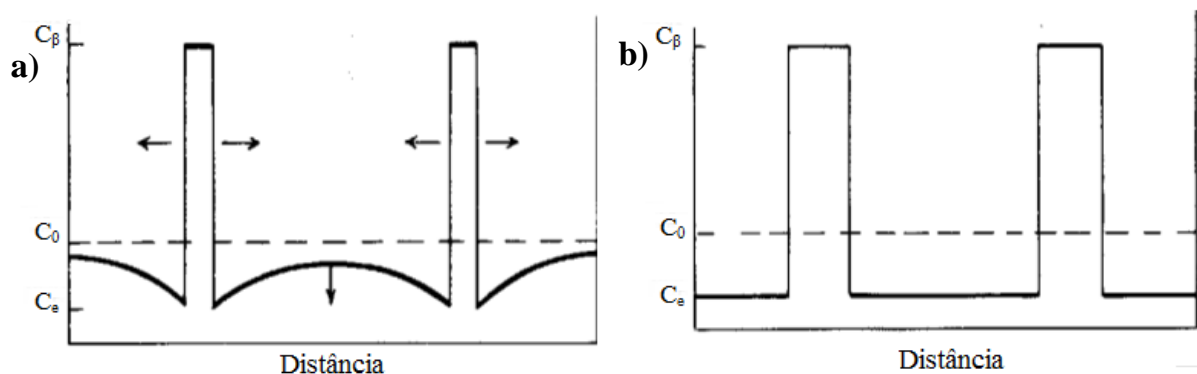


Fig. 17 - a) Interferência entre os precipitados devido à sobreposição das áreas de difusão em fase de crescimento; b) o precipitado parou de crescer [17].

1.3.4.3. Zonas livres de precipitados

As lacunas possuem elevada difusividade e é difícil evitar a sua perda nas proximidades das fronteiras de grão e nas interfaces. Este factor possui um efeito importante sobre a distribuição de precipitados que se formam junto das fronteiras de grãos durante o envelhecimento [17]. Na figura 18-a está representado o perfil de concentração lacunas produzido pela difusão de lacunas para as fronteiras de grão durante o arrefecimento rápido após o tratamento de solubilização. Perto da fronteira de grão a concentração de lacunas será igual ao valor de equilíbrio para o envelhecimento, longe da fronteira a concentração de lacunas será a que resulta da temperatura do tratamento solubilização [17]. Na figura 18-b é

possível observar o esquema relativo à formação de uma zona livre de precipitados (ZLP). A concentração de soluto dentro da zona mantém-se basicamente inalterada, não ocorrendo a nucleação. Este facto verifica-se quando a concentração crítica de lacunas é excedida para que a nucleação ocorra. A largura da zona livre de precipitados é determinada pela concentração de lacunas (vide figura 18-a) [17]. A baixas temperaturas a força motriz para a precipitação é elevada promovendo uma concentração crítica de lacunas baixa dando origem a zonas livres de precipitados mais estreitas. Elevadas velocidades de arrefecimento após a solubilização reduz a largura do perfil de concentração de lacunas promovendo uma também uma zona livre de precipitados estreita [17]. A formação das zonas livre de precipitados junto à fronteira de grão promove uma heterogeneidade de propriedades na microestrutura, isto é, a matriz apresenta uma maior resistência do que na zona da fronteira de grão. Por exemplo a liga *Inconel 718* por vezes apresenta uma perda de ductilidade normalmente associada à formação de zona livre de precipitado, esta pode ser eliminada através do tratamento térmico adequado e ductilidade será restaurada [9].

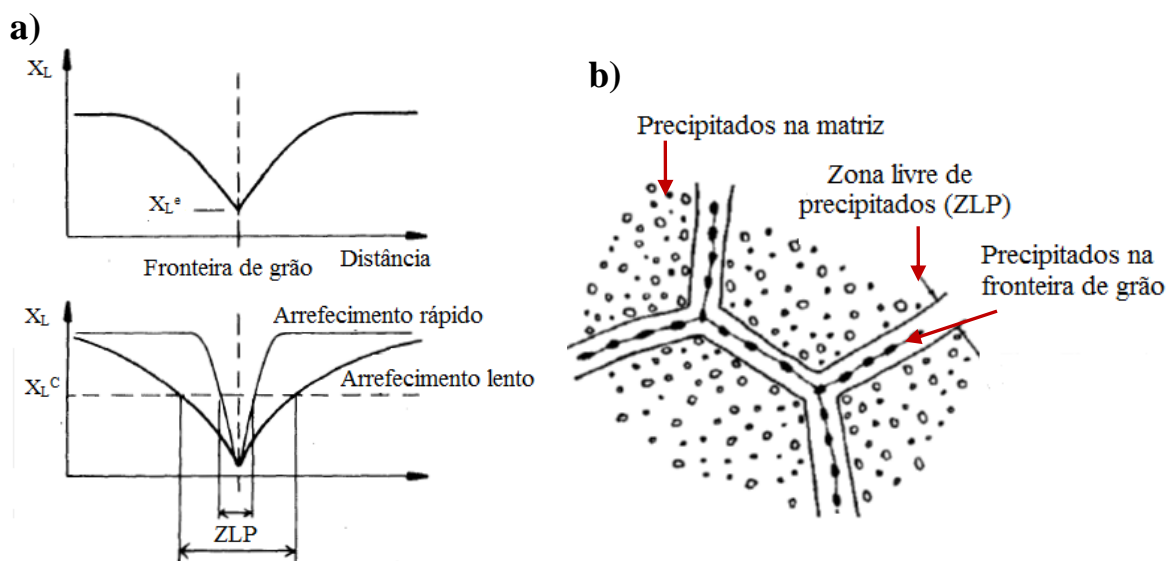


Fig. 18 – Zonas livres de precipitados devido à difusão de lacunas para a fronteira de grão durante a têmpera **a)** perfil de concentração de lacunas e dependência da largura da ZLP na concentração crítica de lacunas [17]; **b)** Esquema representativo da formação de uma ZLP [22].

1.4. Tratamento térmico das ligas de níquel

O tratamento térmico mais relevante para as ligas de níquel é o envelhecimento. Como já foi referido no envelhecimento ocorre o endurecimento por precipitação no qual se verifica a

formação uniforme de fases secundárias dispersas na matriz. Para promover uma melhor percepção do processo de envelhecimento vamos recorrer a um diagrama binário de fases dos metais A e B, representado na figura 19. Para que uma liga com uma determinada composição possa ser endurecida por precipitação tem que existir uma solução sólida cuja solubilidade diminua com a diminuição da temperatura. O diagrama da figura 19 mostra a diminuição de solubilidade no estado sólido apresentada pela solução sólida α desde o ponto A até ao ponto B ao longo da linha de *solvus* [14]. Consideremos o envelhecimento de uma liga com a composição C_0 do diagrama; para esta composição há uma diminuição acentuada de solubilidade da solução sólida α , com a diminuição da temperatura T_2 para T_1 . O processo de endurecimento por precipitação divide-se três etapas.

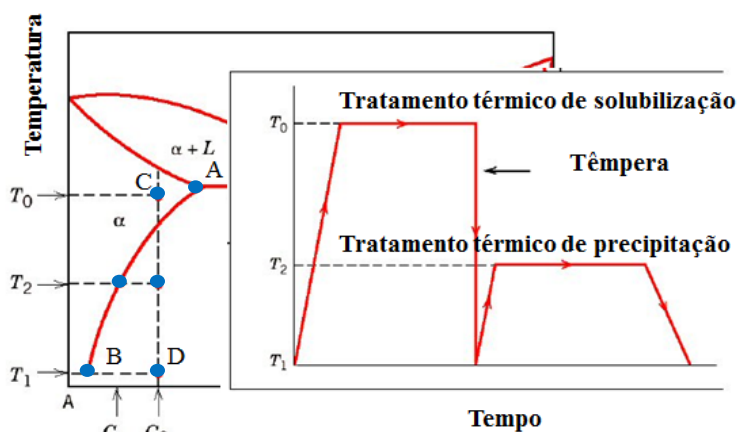


Fig. 19 – Diagrama binário de fases dos metais A e B, no qual a solução sólida α apresenta uma solubilidade no estado sólido de B em A que diminui com a temperatura. Representação do ciclo térmico para promover o endurecimento por precipitação [14].

A primeira etapa do processo é o tratamento de solubilização na qual as peças obtidas pelo processo de fundição ou conformação plástica são aquecidas e mantidas a uma temperatura entre as de *solvus* e a de *solidus* até que se forme uma estrutura homogénea. Para a liga de composição C_0 escolhe-se a temperatura T_0 correspondente ao ponto C da figura 19, porque esta temperatura se situa no ponto médio entre as linhas *solvus* e *solidus* da solução sólida α .

O tratamento de solubilização é utilizado nas ligas de níquel para promover a dissolução da maioria dos precipitados γ' e/ou γ'' e dos carbonetos (excepto os muito estáveis como MC) sendo utilizadas temperaturas entre 980 e 1230°C [5]. Em algumas ligas a temperatura do tratamento de solubilização vai depender das propriedades mecânicas pretendidas [5].

Temperaturas elevadas de solubilização também vão resultar num crescimento de grão e numa maior dissolução dos carbonetos [5]. Enquanto temperaturas de solubilização menores dissolvem as principais fases do envelhecimento mas sem o crescimento do tamanho de grão e a dissolução significativa dos carbonetos. O tamanho de grão mais fino aumenta a resistência à fractura, enquanto o tamanho de grão maior beneficia a resistência a altas temperaturas. Na figura 20 representa uma comparação entre estes dois tratamentos de solubilização (grão fino vs grão grosseiro) [5].

A segunda etapa do processo de endurecimento por solução por precipitação é a têmpera. As peças são rapidamente arrefecidas até uma temperatura mais baixa; normalmente é utilizada água à temperatura ambiente como meio de arrefecimento. A microestrutura da liga escolhida para a composição C_0 depois da têmpera para a temperatura T_1 corresponde ao ponto D da figura 19 consiste numa solução sólida sobressaturada α [14].

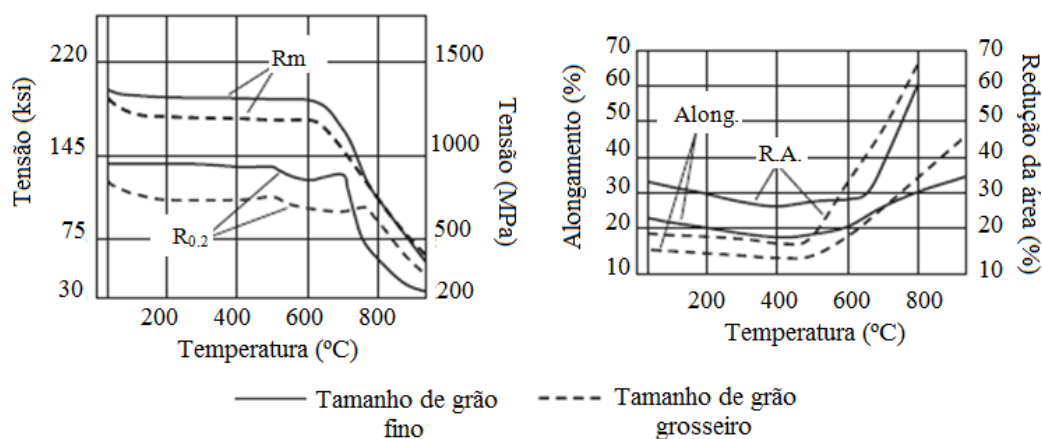


Fig. 20 – Comparação entre as propriedades de um tratamento de solubilização com um grão fino e um grão grosseiro [5].

Segue-se na terceira etapa o envelhecimento das peças; nesta etapa vão formar-se precipitados dispersos na liga promovendo o aumento da resistência mecânica. A presença destes precipitados finos na liga impede o movimento das deslocações durante a deformação, forçando as deslocações a cortar as partículas de precipitados ou a rodeá-las [14].

Os tratamentos de envelhecimento aumentam a resistência das ligas quando ocorre a precipitação de fases secundárias finamente dispersas no interior da matriz, através de tratamentos térmicos adequados. As temperaturas utilizadas no envelhecimento das ligas de níquel situam-se entre 870 e 980°C com estágios entre 4 e 32 horas seguido de arrefecimento ao ar [23].

Os factores que vão influenciar o número de envelhecimentos e as temperaturas incluem o tipo e o número de precipitados, a temperatura de serviço esperada, o tamanho do precipitado e a combinação entre a resistência e a ductilidade desejada [5].

A realização de envelhecimentos em duas etapas (envelhecimento designado de “ióió”) é uma prática comum nas ligas de níquel, sendo utilizada para controlar a formação de γ' ou γ'' assim como na necessidade de precipitar e/ou controlar a morfologia dos carbonetos nas fronteiras de grão [18]. A primeira temperatura utilizada nestes envelhecimentos é mais baixa como por exemplo a 760°C com um estágio de 16 horas. Segue-se um ou mais envelhecimentos entre 850 e 1100°C para um estágio máximo de 24 horas para que a precipitação fique completa [5, 18].

O efeito do tempo de envelhecimento na resistência mecânica de uma liga endurecida por precipitação que foi previamente solubilizada e temperada é avaliado normalmente através de uma curva de envelhecimento. A curva de envelhecimento é uma representação gráfica da resistência mecânica ou da dureza em função do tempo de envelhecimento a uma certa temperatura (vide figura 21) [14]. No instante inicial a resistência mecânica da solução sólida sobressaturada é indicada no eixo das coordenadas do gráfico, quando o tempo de envelhecimento aumenta tornando-se a liga mais resistente, mais dura e menos dúctil até atingir o ponto de endurecimento máximo [14]. Se o envelhecimento continuar, os precipitados intermédios coalescem e crescem e a liga sobreenvelhece e torna-se menos resistente em comparação com o ponto de envelhecimento máximo (vide figura 21) [14].

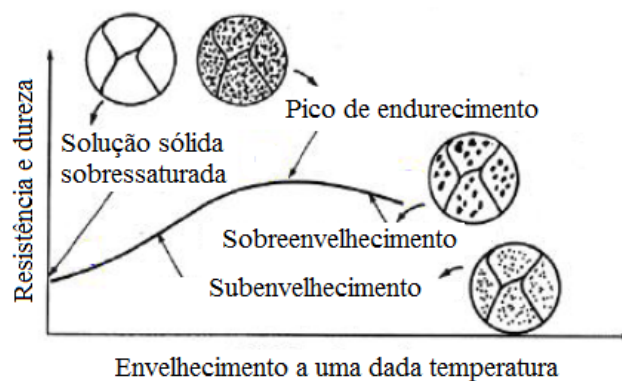


Fig. 21 – Esquema de uma curva de envelhecimento (dureza e resistência mecânica em função do tempo) para uma determinada temperatura [14].

1.5. Microestrutura das ligas de níquel

As ligas de fundição comportam-se de uma forma diferente das ligas de conformação plástica. As ligas de níquel de conformação plástica possuem uma microestrutura mais homogênea do que as ligas de fundição, que geralmente possuem segregações causadas pelo processo de solidificação (vide figura 22) [23]. A maior homogeneidade da microestrutura das ligas de conformação plástica permite a presença de uma maior quantidade de elementos endurecedores em solução provocando a precipitação de maiores quantidades γ' e γ'' (precipitados endurecedores) resultando num endurecimento mais eficiente [23]. Enquanto as ligas de fundição possuem normalmente carbonetos muito estáveis (especialmente os do tipo MC), formados durante o processo de solidificação. Estes carbonetos retêm sempre algumas quantidades de elementos formadores de precipitados endurecedores como é o caso do nióbio. A dissolução dos carbonetos MC é uma tarefa muito difícil, visto que estes só são dissolvidos a temperaturas próximas da temperatura de fusão [23].

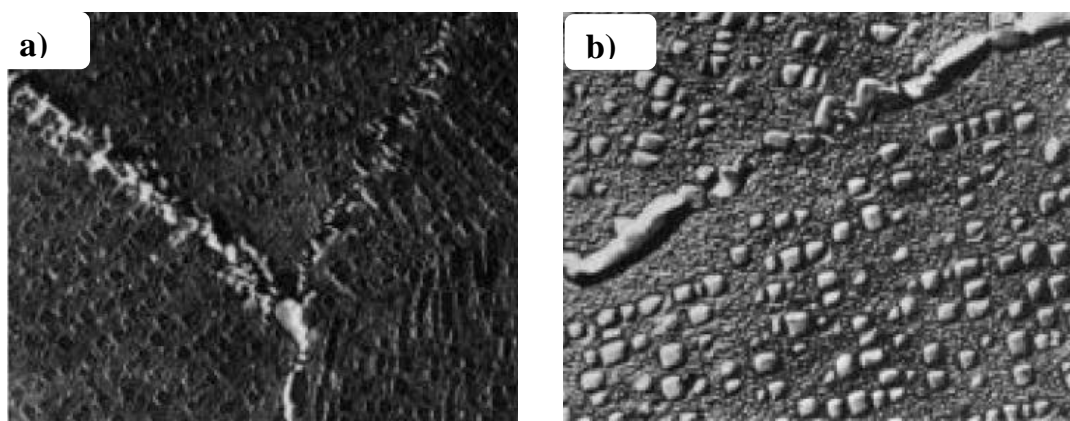


Fig. 22 - Liga de níquel-ferro de a) conformação plástica com uma ampliação de 3300 X; b) fundida com uma ampliação de 5000 X [23].

As ligas de conformação plástica possuem ainda uma precipitação mais uniforme e mais fina de γ' e γ'' , assim como um menor tamanho de grão do que as ligas de fundição [23]. O tamanho de grão dos materiais é determinado segundo a norma ASTM E 112 [24]. O tamanho de grão mais comum para as ligas de conformação plástica actualmente varia entre 8 e 12 segundo a classificação da ASTM, tamanhos de grão maiores (menores números da escala da ASTM) favorece a resistência a elevadas temperaturas [23]. As ligas com um menor tamanho de grão possuem maiores resistências mecânicas quando comparadas com ligas com um maior tamanho de grão (vide os pontos 1.3.2 e 1.4).

As propriedades das ligas de níquel são normalmente desenvolvidas através do processamento fundição/conformação plástica seguida de tratamento térmico. Mudanças microestruturais são invariavelmente produzidas pela dissolução de todos ou quase todos carbonetos e das fases intermetálicas para promover a sua redistribuição de uma forma mais apropriada [23].

1.5.1. Influência dos elementos de liga

A adição de elementos de liga tem como objectivo principal melhorar as suas propriedades, existem elementos que são adicionados com objectivo de aumentar a resistência mecânica ou a resistência à corrosão. Na figura 23 estão representados os principais elementos de ligas para as ligas de níquel assim como a sua principal função [23].

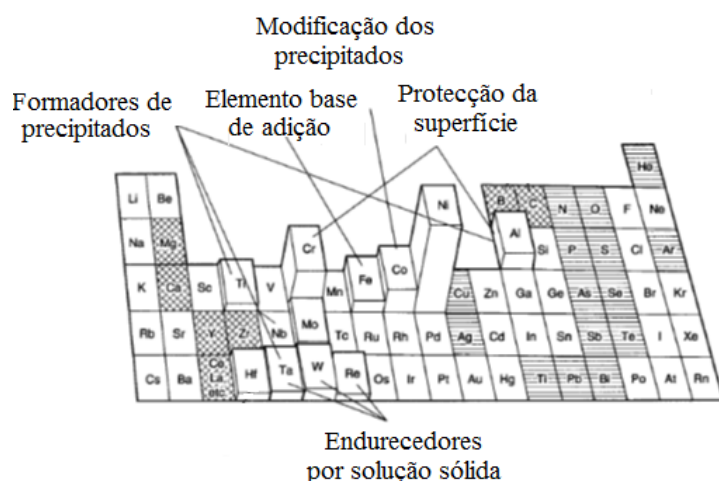


Fig. 23 – Principal função dos elementos de liga presentes nas ligas de níquel [23].

Vou fazer uma breve referência aos elementos de liga mais importantes para a liga UNS N08826. A adição de cromo nas ligas de níquel situa-se entre 15 e 30%; este é um elemento essencial e promove um aumento em geral da resistência à corrosão. O cromo promove uma maior resistência à oxidação em meios onde está presente o ácido nítrico (HNO_3), assim como na resistência à oxidação a altas temperaturas [10, 11]. Na figura 24 está representada a influência do teor em cromo na microestrutura das ligas de níquel. Elevados teores de cromo mais elevados (próximos dos 20% em massa) promovem uma matriz austenítica, os precipitados endurecedores (γ') exibem um menor tamanho (comparando com os precipitados endurecedores de um liga com menor teor em cromo) e apresenta ainda uma precipitação intergranular mais homogênea de carbonetos do tipo M_{23}C_6 [23].

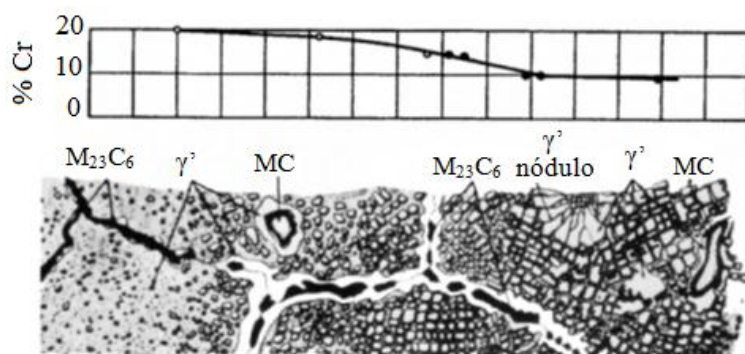


Fig. 24 – Influência do teor em cromo na microestrutura das ligas de níquel [23].

Com a diminuição do teor de cromo das ligas de níquel a matriz mantém-se austenítica mas os precipitados endurecedores (γ') exibem um tamanho maior, a precipitação intergranular de carbonetos é menos homogênea apresentando ainda a formação de uma zona livre de precipitados (ZLP) [23].

O ferro é normalmente utilizado nas ligas de níquel para reduzir o seu custo. O ferro também provoca um aumento na resistência à corrosão em meios com o ácido sulfúrico (H_2SO_4) mesmo em ácidos com concentrações superiores a 50%. [10, 11].

O molibdénio nas ligas de níquel aumenta substancialmente a resistência a ácidos não oxidantes. As ligas comerciais com um teor até 28% em massa de molibdénio foram desenvolvidas para utilizações em meios de soluções não oxidantes de ácido clorídrico (HCl), ácido fosfórico (H_3PO_4) e ácido fluorídrico (HF), bem como em ácido sulfúrico (H_2SO_4) em concentrações inferiores a 60%. O molibdénio também aumenta significativamente a resistência à corrosão localizada das ligas níquel. Para além disso, é um elemento de liga importante pois promove aumento da resistência a altas temperaturas através do endurecimento por solução sólida [10, 11, 25].

A presença de cobre nas ligas de níquel proporciona um aumento na resistência à corrosão em meios de ácidos oxidantes. As ligas de níquel que contenham entre 30 e 40% (% em massa) de cobre possuem em elevada resistência em meios de H_2SO_4 oferecendo ainda uma excelente resistência a todas as concentrações de HF. A adição de 2 a 3% de cobre nas ligas de Ni-Cr-Mo promove um aumento da resistência ao HCl, ao H_2SO_4 e ao H_3PO_4 [10, 11].

A adição de nióbio e tântalo inicialmente era realizada com o objectivo de estabilizar o carbono impedindo a precipitação de carbonetos na fronteira de grão. Actualmente o tântalo é adicionado para promover um aumento da resistência pelos mecanismos de endurecimento por solução sólida enquanto o nióbio é adicionado para promover endurecimento por

precipitação de γ'' (Ni_3Nb) [10, 11]. A adição destes elementos também promove uma redução da tendência para fissuração a quente durante a soldadura das ligas de níquel [10, 11].

1.5.2. Fases presentes na microestrutura

A microestrutura das ligas de níquel é constituída por uma matriz austenítica (γ) apresentando ainda diversas fases secundárias que vão controlar as propriedades mecânicas das ligas. As fases secundárias podem ser carbonetos (MC , M_{23}C_6 , M_6C e M_7C_3), fases endurecedoras como a fase γ' ($\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$) assim como a fase γ'' (Ni_3Nb) [23]. Nas ligas de níquel também pode ocorrer a formação de fases indesejáveis como a fase δ (Ni_3Nb), a fase σ , a fase μ e a fase *Laves* devido às variações na composição, ao processamento ou a exposição a altas temperaturas. Na tabela I está representada a fase, os elementos que a formam e a sua relação com a interface, estando assinaladas as mais importantes para a liga UNS N08826 [23].

Tabela I – Resumo sobre as fases presentes nas ligas de níquel [23].

Fase	Composição química	Tipo de precipitado
γ	Ni	-
γ'	$\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$	Coerente
γ''	Ni_3Nb	Coerente
δ	Ni_3Nb	Incoerente
η	Ni_3Ti	Incoerente
Carbonetos	MC , M_{23}C_6 , M_6C e M_7C_3	Incoerente
σ	$(\text{Fe,Mo})_x(\text{Ni})$ [$x,y=1..7$]	Incoerente
Laves	$(\text{Fe,Cr,Mn,Si})_2(\text{Mo,Ti,Nb})$	Incoerente

1.5.2.1. Fases γ'' e δ

A fase γ'' apresenta uma estrutura de corpo centrado com fase tetragonal (*CCT*- $D0_{22}$) sendo a sua composição Ni_3Nb . Esta actua como uma das principais fases endurecedoras nas ligas de níquel onde se verifica a presença de nióbio [9]. A diferença entre o tamanho da célula unitária de uma estrutura *CCT* e a de *CFC* (matriz γ) promove uma limitação dos planos de deslizamento disponíveis o que origina um aumento da resistência [9]. Esta fase ganhou importância através da liga *Inconel 718* (a liga de níquel mais utilizada) [1, 9, 23].

A fase γ'' não é uma fase estável e quando sujeita a uma exposição prolongada a altas temperaturas os precipitados crescem a uma velocidade elevada provocando um sobreenvelhecimento da liga, resultando numa diminuição das propriedades mecânicas. A fase γ'' cresce e altera a sua morfologia para acicular transformando-se em δ (mais frágil) mantendo a mesma composição química Ni_3Nb [9, 23].

A identificação da fase γ'' é bastante difícil devido às partículas serem muito pequenas (entre 10nm e 50nm na condição de endurecimento máximo) e finas resultado da condição de endurecimento máximo. Estas só conseguem ser visíveis em microscópio electrónico de transmissão (MET) em campo escuro, pois devido à elevada densidade de precipitados e o forte contraste do campo de tensão em torno dos precipitados tornam o resultado da utilização do campo claro insatisfatório (figura 25) [9].

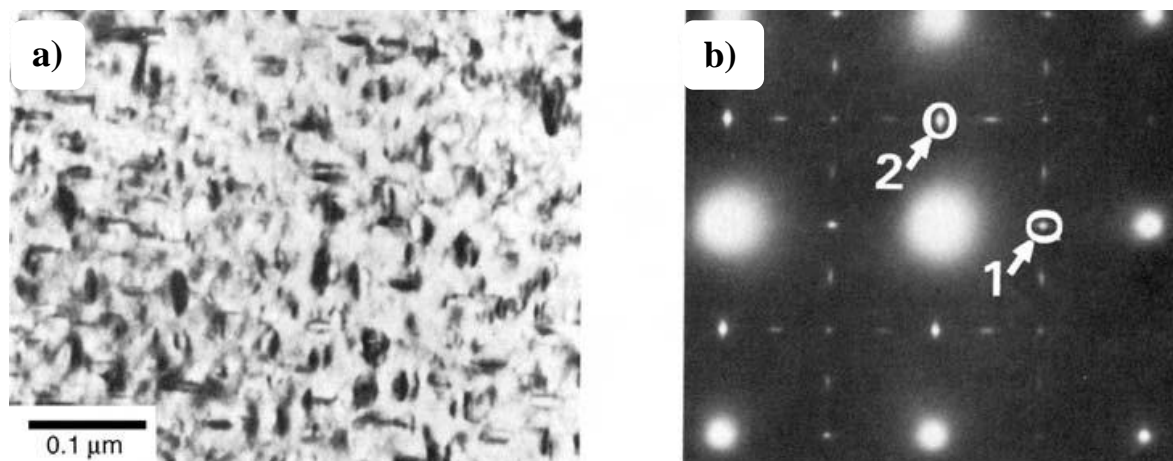


Fig. 25 – Fotomicrografias retiradas em MET da liga IN706 envelhecida a 732°C com um estágio de 16h **a)** imagem em campo claro; **b)** padrão de difracção onde se verifica a presença de γ'' [1].

1.5.2.2. Carbonetos

Ezugwu E. *et al.* [26] referem que o papel dos carbonetos nas ligas de níquel é bastante complexo e dinâmico. Ezugwu E. *et al.* [26] relatam ainda que a presença de carbonetos pode ser benéfica para as ligas de níquel, onde a sua presença pode provocar um aumento do R_m a altas temperaturas. A formação de carbonetos depende da composição química da liga e vai influenciar a estabilidade química da matriz, onde a sua formação vai diminuir o seu teor na matriz. Por exemplo a formação de carbonetos de cromo vai diminuir o teor de cromo na matriz diminuindo a resistência à corrosão da liga [26].

Os três principais tipos de carbonetos encontrados em ligas de níquel são os do tipo MC, $M_{23}C_6$ e M_6C [9, 23]. Os carbonetos do tipo MC têm uma estrutura CFC e são considerados como os carbonetos mais estáveis, sendo formados no estado líquido da liga ou a altas temperaturas [23]. Os carbonetos do tipo MC precipitam normalmente com uma morfologia globular ao longo das fronteiras de grão. Na figura 26-a está representada uma microestrutura de uma liga de níquel onde é visível a precipitação de carbonetos do tipo MC (com uma estrutura não globular) nas fronteiras de grão, assim como a presença de ZLP junto à fronteira de grão e os precipitados γ' dispersos homogeneamente na matriz [9, 23]. Os principais elementos presentes nas ligas de níquel que promovem a formação deste tipo de carbonetos são o titânio, o tântalo e o nióbio [9, 23].

Os carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ estão essencialmente presentes em ligas com elevados teores de crómio. Estes formam-se durante os tratamentos térmicos ou em serviço entre as temperaturas de 760 e 980°C. A presença dos carbonetos $M_{23}C_6$ tem um efeito significativo nas propriedades das ligas de níquel. Quando estes se encontram precipitados na forma de pequenas partículas nas fronteiras de grão, a sua presença vai promover um aumento de Rm devido às dificuldades impostas à movimentação das deslocações assim como na inibição do deslizamento das fronteiras de grão [23, 26]. No entanto quando os carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ também podem ser prejudiciais para as propriedades mecânicas das ligas quando estão presentes com uma morfologia celular ou através da formação de filmes de carbonetos nas fronteiras de grão [23].

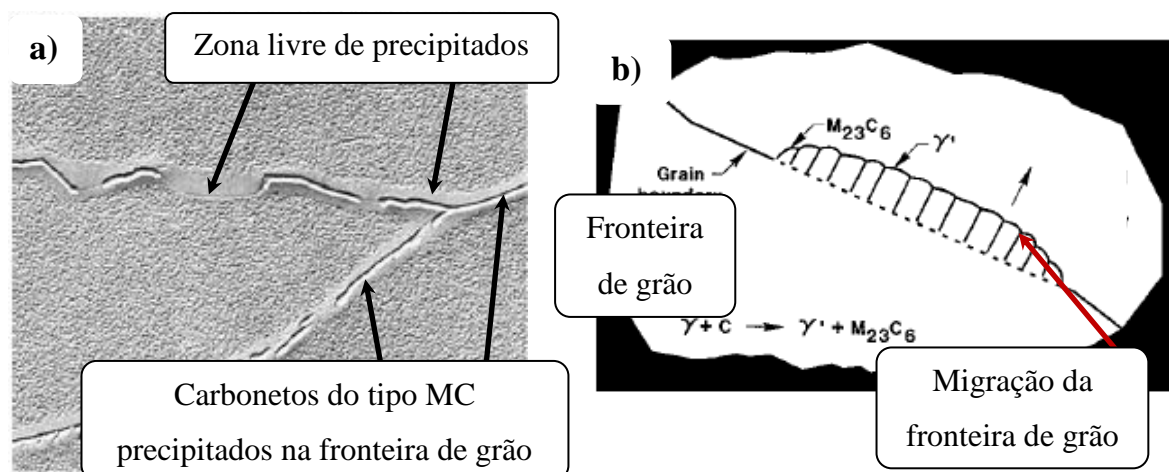


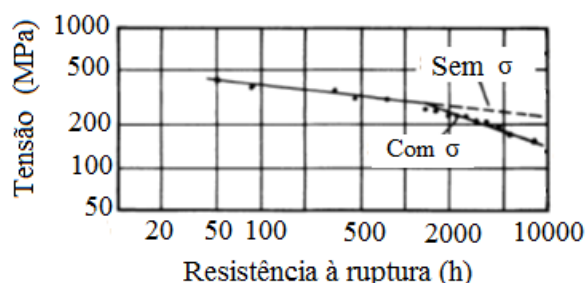
Fig. 26 – **a)** Fotomicrografia retirada em MEV retirada a 10000 X onde é visível a presença de carbonetos do tipo MC na fronteira de grão [9]; **b)** representação esquemática da precipitação do carboneto do tipo $M_{23}C_6$ com a morfologia celular numa fronteira de grão nas ligas de níquel [23].

Os carbonetos do tipo M_6C podem ser formados durante o tratamento térmico a temperaturas elevada em ligas de níquel com teores elevadas em molibdénio. Os carbonetos do tipo M_6C são mais estáveis a temperaturas mais elevadas do que os carbonetos do tipo $M_{23}C_6$. Os carbonetos M_6C quando precipitados nas fronteiras de grão podem ser utilizados para controlar o tamanho de grão das ligas de níquel de conformação [23].

1.5.2.3. Fase σ

A fase σ é uma fase intermetálica frágil que se forma numa vasta gama de composições. Esta pode ser encontrada com diversas morfologias sendo algumas bastantes prejudiciais para as propriedades mecânicas das ligas de níquel [1, 9]. No entanto a presença da fase σ nas ligas de níquel não é associada directamente a uma diminuição das propriedades mecânicas. Se a fase σ possuir uma morfologia de agulhas ou quando forma um filme na fronteira de grão resulta uma perda de propriedades mecânicas (vide figura 27-a), mas esta quando precipita (intergranular) com a morfologia globular pode melhorar as propriedades de fluência (vide figura 27-b) [1, 9].

a)



b)

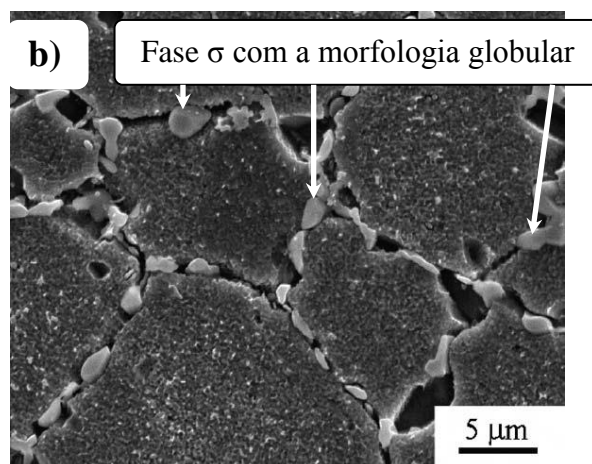


Fig. 27 – a) Influência da fase σ nas propriedades mecânicas da liga U-700 [9]; b) Fotomicrografia da superliga RR1000 onde é visível a precipitação intensa da fase σ nas fronteiras de grão, após um tratamento térmico de 5000h a 750°C [1].

1.5.2.4. Fase de Laves

A fase de Laves é normalmente observada nas ligas de níquel com uma morfologia grosseira intergranular; podendo também aparecer alguma precipitação intragranular. O silício e o nióbio são potenciais formadores da fase de Laves e quando esta está presente em quantidades excessivas é prejudicial para as propriedades mecânicas como é o caso da ductilidade [9].

1.6. Liga de níquel de fundição UNS N08826

A liga UNS N08826 é uma liga de níquel de fundição que tem como principal mercado as indústrias de processamento de produtos químicos, equipamentos de controlo de poluição e produção de ácidos. No mercado actualmente existe uma liga semelhante de conformação plástica a *Incoloy 825* [9, 23]. Ambas as ligas apresentam características bastante semelhantes como uma boa resistência a meios de ácidos redutores e oxidantes, à corrosão generalizada. A liga UNS N08826 deve apresentar uma resistência à corrosão semelhante a *Incoloy 825* e a nível de resistência à corrosão generalizada situa-se no intervalo dos aços inoxidáveis e das ligas de níquel com maior resistência à corrosão (vide figura 4), sendo a sua principal vantagens combinar o seu custo com o desempenho [9, 23].

Ambas as ligas são endurecidas por precipitação sendo a principal diferença entre as ligas a natureza dos elementos endurecedores e as fases endurecedoras que se formam. Enquanto na *Incoloy 825* os principais elementos endurecedores são o alumínio e o titânio que promovem a formação de γ' ($\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$), na liga UNS N08826 os principais elementos são o nióbio e o tântalo que promovem a formação de γ'' (Ni_3Nb). A precipitação de γ' e γ'' são as responsáveis principais pelo aumento da resistência mecânica [23]. A presença de um teor mínimo de ferro cerca de 25% faz com que a liga se torne mais competitiva diminuindo o seu custo mas mantenha as suas principais características quando comparada com as principais ligas de níquel onde este apresenta um teor mínimo de 50% [10, 23]. Na tabela II está representada a composição da liga UNS N08826 conforme a norma ASTM A 494 [27].

Tabela II – Composição química da liga UNS N08826 conforme a norma ASTM A 494 [27].

%C	%Si	%Mn	%Cr	%Ni	%Mo	%Cu	%Nb+Ta	%Fe
$\leq 0,05$	$\leq 1,00$	$\leq 1,00$	19,50 23,50	38,00 46,00	2,50 3,50	1,50 3,00	0,60 1,20	Rest.

A norma ainda propõe um tratamento térmico para atingir as propriedades mecânicas exigidas pela mesma (tabela III). A norma recomenda a utilização de uma temperatura mínima de 1150°C para o tratamento de solubilização, durante o tempo suficiente para aquecer a peça, terminando com um arrefecimento em água. De seguida a norma aconselha a realização do envelhecimento da liga entre as temperaturas de 940 e 990°C durante um tempo suficiente para aquecer a peça terminando com um arrefecimento em água [27].

Tabela III – Propriedades mecânicas mínimas da liga UNS N08826 conforme a norma ASTM A 494 [27].

R_{0,2} (MPa)	R_m (MPa)	Alongamento (%)
240	520	20

Capítulo 2 - Materiais e procedimento experimental

2.1. Material utilizado para a realização do estudo

A liga de fundição de níquel UNS N08826 utilizada para a realização deste trabalho foi produzida pela *FERESPE*. Durante o processo de produção foram retiradas várias amostras que foram submetidas a uma análise de espectrometria de forma a controlar a composição química final da liga. Após atingir o intervalo de composição química exigido pela norma ASTM A 494 iniciou-se a etapa de vazamento para as moldações em areia dando origem a vários tarugos com as dimensões de um cilindro de 25x200 mm. Na tabela IV está representada a composição química média da liga utilizada para a realização deste trabalho.

Tabela IV- Composição química média da liga UNS N08826 utilizada no trabalho.

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Nb	Fe
% Massa	0,019	0,73	0,95	0,015	0,01	21,46	40,32	3,20	2,10	1,11	Rest.

2.2. Ciclos de tratamentos térmicos a que a liga UNS N08826 foi submetida

2.2.1. Tratamento de solubilização a 1100°C

O principal objectivo deste trabalho consiste em elaborar um tratamento térmico para a liga UNS N08826 de forma a atingir as propriedades mecânicas exigidas pela norma ASTM A 494.

Na fase inicial do trabalho foi necessário conhecer as características dos fornos, como por exemplo a temperatura máxima, nos quais a empresa subcontratada pela *FERESPE* consegue realizar os seus tratamentos térmicos de forma a tentar elaborar um tratamento térmico que fosse possível realizar na empresa. A temperatura mínima proposta pela norma ASTM A 494 para o tratamento de solubilização como já foi referido anteriormente é de 1150°C, mas a temperatura máxima à qual a empresa subcontratada pela *FERESPE* consegue realizar os tratamentos térmicos é cerca de 1100°C, sendo a temperatura escolhida para o tratamento de

solubilização na fase inicial do trabalho. Os tarugos sofreram os seguintes ciclos de tratamento térmico:

- solubilização a 1100°C com estágios de 4 e 8 horas seguido de arrefecimento em água;
- envelhecimento a 860, 900 e 940°C com estágios de 2, 4 e 8 horas seguido de arrefecimento em água.

No final foram obtidas 18 condições de tratamento térmico estando cada uma representada por um tarugo. Os tarugos foram devidamente identificados sendo retirado de cada um uma amostra para proceder a análise metalográfica. Na fase seguinte do trabalho os tarugos foram maquinados de acordo com as dimensões provenientes da figura 17 da norma ASTM E - 8 dando origem a 18 provetes de tracção [28]. Os provetes foram ensaiados de acordo com ASTM E - 8 sendo que as propriedades exigidas pela norma ASTM A 494 não foram atingidas (ver capítulo 3, ponto 3.3.2 e 3.3.3).

Foram ainda realizados cinco ensaios de macrodureza *Vickers* (utilizando uma carga de 31,25 kgf) para cada amostra, de acordo com a norma ASTM 384, de forma a poder realizar as curvas de endurecimento [29].

2.2.2. Tratamento de solubilização a 1200°C

2.2.2.1. Determinação dos picos de endurecimento

Devido ao insucesso obtido nos resultados dos tratamentos anteriores foram então realizados novos tratamentos com o objectivo de realizar curvas de endurecimento de forma a poder identificar os picos de endurecimento através de ensaios de dureza. Para a realização das curvas de endurecimento foram utilizadas pequenas amostras da liga UNS N08826. Os ciclos térmicos impostos às amostras foram os seguintes:

- solubilização a 1200°C com um estágio de 4 horas seguido de arrefecimento em água;
- envelhecimento a 860, 900 e 940°C com estágios de 1, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 horas seguido de arrefecimento em água.

As amostras foram devidamente identificadas sendo realizados cinco ensaios de macrodureza *Vickers* em cada amostra, de acordo com a norma ASTM 384, de forma a poder realizar as curvas de endurecimento [29]. Através das curvas de endurecimento foram identificados os picos de endurecimento máximo. Foram então realizados os tratamentos nas condições de endurecimento máximo e para cada condição foram tratados três tarugos:

- solubilização 1200°C/4h + envelhecimento a 860°C/2h;
- solubilização 1200°C/4h + envelhecimento a 900°C/1h.

Os tarugos foram arrefecidos em água após a conclusão de cada etapa de tratamento térmico. Estes foram devidamente identificados sendo retirado de cada um uma amostra para proceder a análise metalográfica. Na seguinte etapa do trabalho os tarugos foram maquinados de acordo com as dimensões provenientes da figura 17 da norma ASTM E - 8 [28]. Os provetes foram ensaiados segundo a da norma ASTM E - 8 e os resultados obtidos dos novos tratamentos realizados foram satisfatórios, em particular para a temperatura de envelhecimento a 900°C, onde para todos os provetes ensaiados foram atingidas as propriedades exigidas pela norma ASTM A 494 (ver capítulo 3, ponto 3.4.2).

2.2.2.2. Caracterização do sobreenvelhecimento a 900°C

Para poder analisar e caracterizar melhor a curva de endurecimento, em especial do sobreenvelhecimento, foram realizados novos estágios de envelhecimento para a temperatura de 900°C (visto ser esta a temperatura na qual foram atingidas as propriedades mecânicas exigidas pela norma ASTM A 494). Para a realização desta análise foram utilizadas pequenas amostras da liga UNS N08826 sendo sujeitas a novos ciclos de tratamento térmico:

- solubilização a 1200°C/4h + envelhecimento a 900°C com estágios de 14, 16, 18, 20, 24, 48, 58, 62, 64, 72, 82, 86, 89, 96 e 100;

As amostras foram arrefecidas em água após a conclusão de cada etapa de tratamento térmico. Estas foram devidamente identificadas sendo realizados cinco ensaios de macrodureza *Vickers* em cada uma, de acordo com a norma ASTM 384 [29].

2.2.2.3. Diminuição do estágio do tratamento de solubilização a 1200°C

Identificadas as condições de endurecimento máximo (temperatura de envelhecimento a 900°C) para atingir as propriedades mecânicas exigidas pela norma ASTM A 494 foram realizados novos tratamentos, com o objectivo de analisar a influência da diminuição do tempo de estágio no tratamento de solubilização para a temperatura de 1200°C. Esta diminuição do tempo de estágio no tratamento de solubilização tem como principal objectivo identificar se estágios de solubilização menores são suficientes para promover a formação de uma solução sólida sobressaturada na liga de forma a promover um endurecimento igual ao estágio de solubilização a 4 horas. Para a realização desta análise foram utilizadas pequenas amostras da liga UNS N08826 nas quais foram impostas os seguintes ciclos de tratamento térmico:

- solubilização a 1200°C/2h + envelhecimento a 900°C com estágios de 1, 2 e 4 h.

As amostras foram arrefecidas em água após a conclusão de cada etapa de tratamento térmico. Estas foram devidamente identificadas sendo realizados cinco ensaios de macrodureza *Vickers* por amostra, de acordo com a norma ASTM 384 [29].

2.3. Preparação das amostras para caracterização metalográfica

Em cada tratamento térmico realizado foi recolhida uma amostra de forma a poder realizar a análise metalográfica. A etapa de preparação das amostras nas ligas de níquel é uma tarefa bastante importante e árdua. As amostras foram desbastadas com as lixas de 180, 320, 400, 600 e 1000 mesh, seguidas do acabamento nos panos impregnados com soluções de 6, 1 e 0,25µm. Após a preparação das amostras seguiu-se a etapa de ataque de forma a revelar a microestrutura. Foram utilizados inúmeros ataques com diversos objectivos de acordo com a norma ASTM E 407 e com Voor G. [31] sendo apenas o ataque 15 ml de ácido clorídrico (HCl) mais 10 ml de ácido nítrico (HNO₃) mais 10 ml de ácido acético (CH₃COOH) que apresentou os melhores resultados. Devido ao ataque ser muito forte as amostras foram atacadas com a ajuda de algodão de forma a produzir um ataque mais uniforme e menos intenso a nível local.

As amostras ainda foram preparadas para serem observadas no microscópio electrónico de varrimento (*MEV*) onde foram retiradas fotomicrografias com electrões secundários e retrodifundidos. Ainda foram realizadas microanálises *EDS* sobre zonas específicas da microestrutura. As amostras analisadas em *MEV* foram as que sofreram os seguintes tratamentos:

- solubilização a 1100°C/4h e 1200°C/4h;
- solubilização a 1200°C/4h + envelhecimento a 900°C com estágios de 4 e 8 h.

Capítulo 3 - Resultados e discussão de resultados

3.1. Resultados verificados em todos os tratamentos

Durante a realização dos tratamentos térmicos da liga N08826 foi observado que a utilização de temperaturas bastante elevadas no tratamento de solubilização promove a formação de uma quantidade elevada de óxidos. Este facto é bastante relevante, pois quando forem realizados os tratamentos em peças cotadas estas devem estar sobredimensionadas de forma a compensar a perda de cotas pela formação dos óxidos. Se a empresa não quiser optar pelo

sobredimensionamento das peças devido ao seu custo, ela pode optar pela utilização de fornos com atmosfera controlada de forma a diminuir ou eliminar a produção dos óxidos [23].

Em todas as amostras analisadas foi possível verificar a existência de pontos negros assim como a presença de partículas com uma morfologia diferente. Os pontos negros podem ser inclusões ou partículas que foram soltas durante a etapa de preparação das amostras, parecendo a sua distribuição ao longo das microestruturas homogênea e totalmente aleatória. Na figura 28 está representada a evolução e crescimento dos pontos negros. Para a temperatura de solubilização a 1100°C com estágio de 4 horas verifica-se a presença de alguns pontos negros mas de pequena dimensão, com o aumento do tempo de estágio para 8 horas é possível observar um crescimento desses pontos negros. O tratamento de solubilização a 1200°C com um estágio de 4 horas parece ser o tratamento no qual existe a presença de uma maior densidade pontos negros e de maior dimensão.

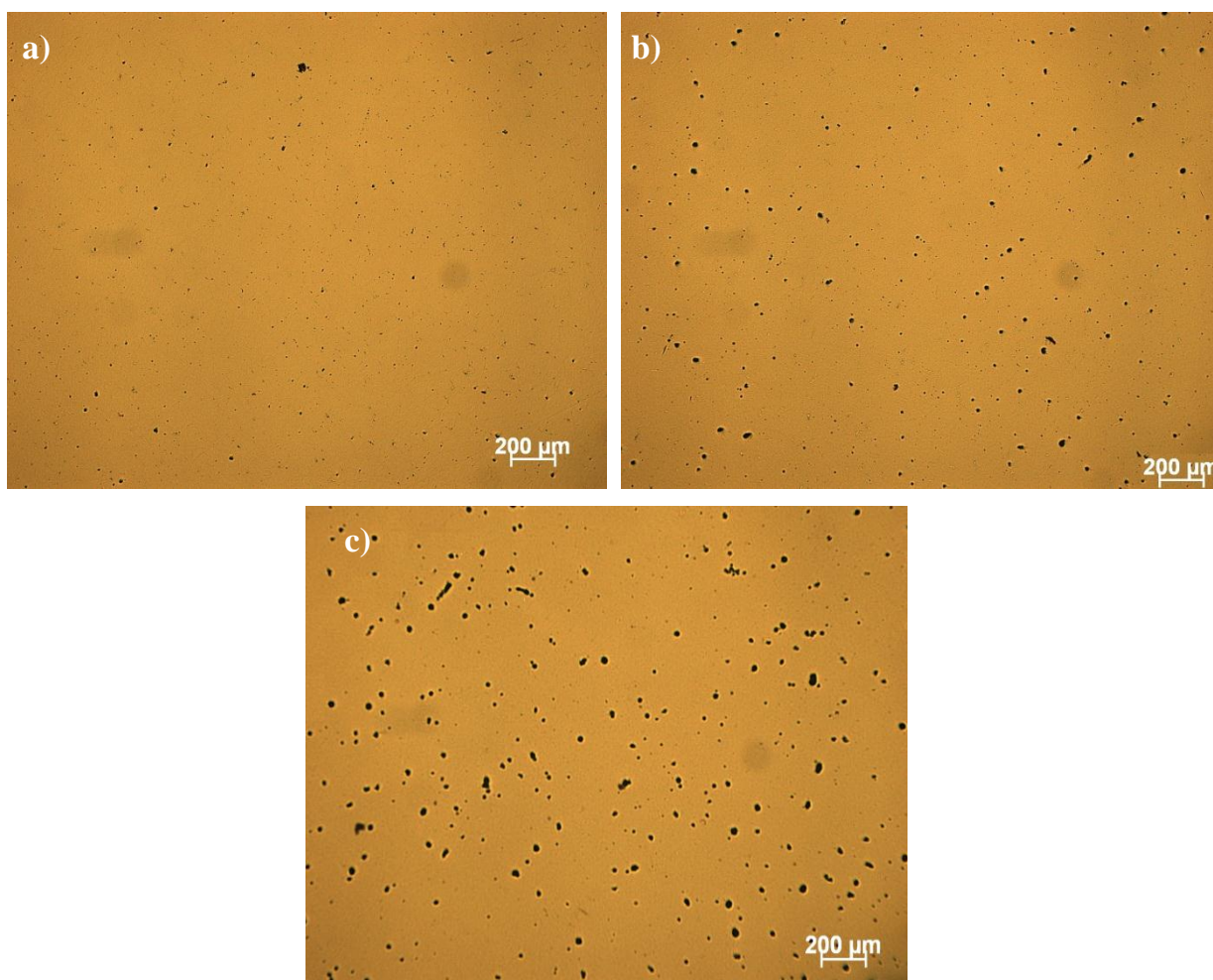


Fig. 28 – Fotomicrografias sem ataque do tratamento de solubilização a) a 1100°C com estágio de 4h; b) a 1100°C com estágio 8h; c) a 1200°C com estágio de 4h.

A observação em *MEV* permitiu a detecção de um conjunto de partículas destacadas, cuja microanálise revelou serem ricas em nióbio (vide figura 29).

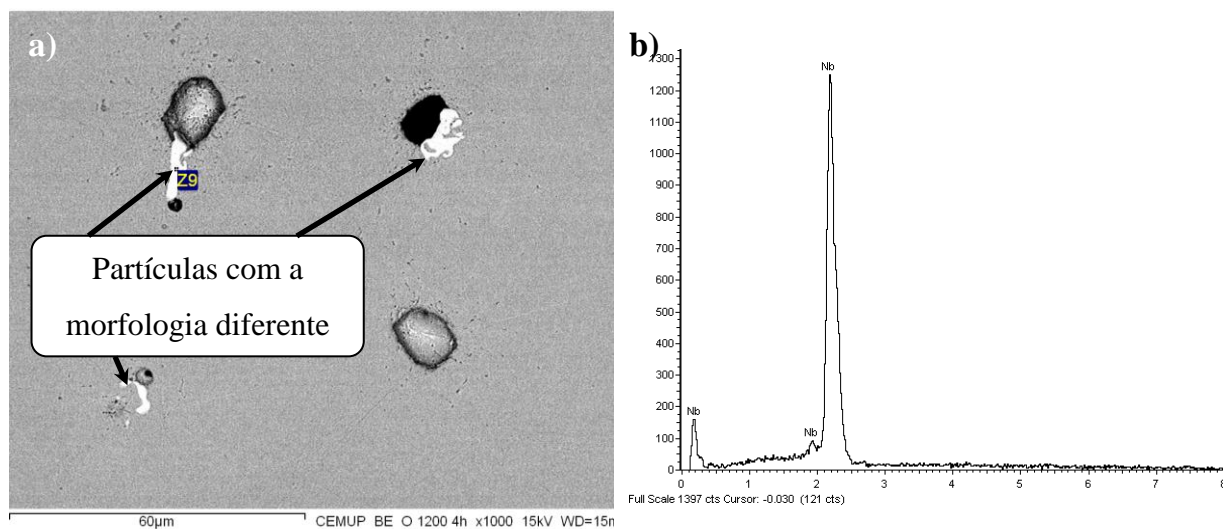


Fig. 29 – a) Fotomicrografia retirada no MEV através de electrões retrodifundidos do tratamento de solubilização a 1200°C com estágio de 4h; b) composição química da microanálise determinada por EDS de Z9.

Uma das razões possíveis razões para o nióbio estar presente será devido a um tempo insuficiente no processo de produção, não permitindo uma dissolução eficiente do nióbio no banho. Outra razão possível discutida na bibliografia consultada é estas partículas diferentes é de serem carbonetos de nióbio precipitados ao longo da fronteira de grão formados durante a solidificação da liga como se pode observar na figura 30 [32].

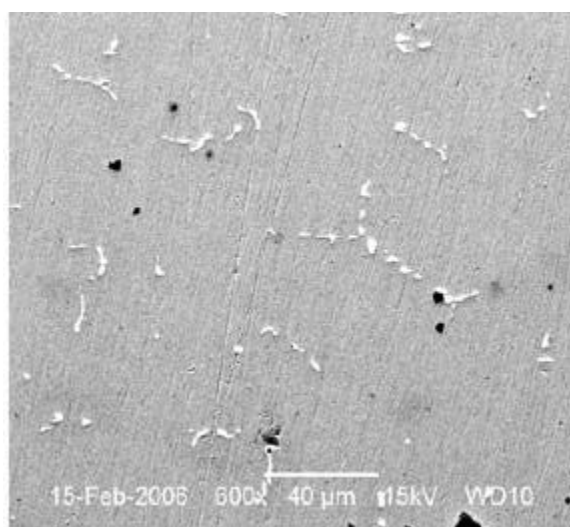


Fig. 30 - Fotomicrografia retirada em MEV que revela a precipitação de carbonetos de nióbio nas fronteiras de grão durante a solidificação da liga níquel [32].

3.2. Caracterização do estado *as-cast*

Na tabela V está representado os valores de dureza do estado *as-cast*.

Tabela V – Valores dos ensaios de dureza *Vickers* do estado *as-cast*.

Estado	Dureza HV		
	Máxima	Média	Mínima
<i>as-cast</i>	122	117	115

Existiu alguma dificuldade em revelar a microestrutura no estado *as-cast* da liga UNS N08826 mesmo após o ataque, no entanto a sua microestrutura está representada na figura 31. Mesmo no estado *as-cast* é possível observar a presença dos pontos negros assim como precipitados grosseiros ricos em nióbio (vide figura 31-b). Os precipitados de nióbio evidenciam-se na microestrutura no microscópio óptico através de uma cor mais brilhante comparativamente com a cor da matriz.

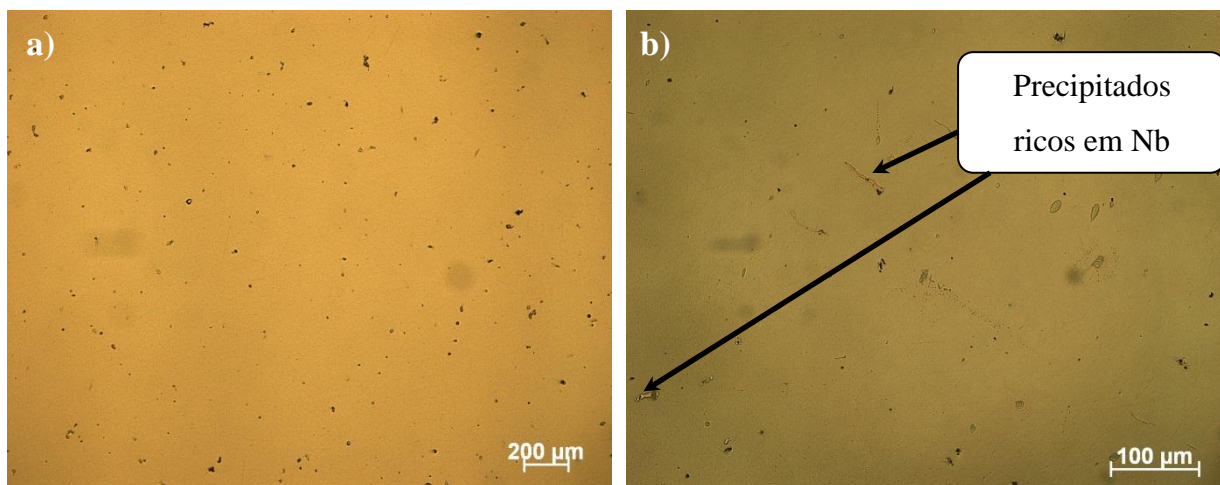


Fig. 31 - Fotomicrografia do estado *as-cast* da liga UNS N08826 sem ataque.

3.3. Caracterização do tratamento de solubilização a 1100°C

3.3.1. Tratamento de solubilização a 1100°C sem envelhecimento

Na tabela VI estão representados os valores de dureza *Vickers* dos tratamentos de solubilização a 1100°C com estágios de 4 e 8 horas.

Tabela VI- Valores dos ensaios de dureza *Vickers* relativos aos tratamentos de solubilização a 1100°C da liga UNS N08826.

Dureza HV			
Solubilização a 1100°C	Máxima	Média	Mínima
Estágio 4h	153	152	148
Estágio 8h	161	158	156

Através dos resultados da tabela VI é possível observar que para a temperatura de 1100°C existe um aumento da dureza em relação ao estado *as-cast* (vide tabela V). Também é possível verificar que com o aumento do tempo de estágio de 4 para 8 horas, para a temperatura de solubilização de 1100°C existe um pequeno crescimento do valor da dureza.

Os resultados de dureza sugerem que a utilização da temperatura de 1100°C não é suficiente para promover a formação de solução sólida sobressaturada, pelo que os tratamentos apresentam precipitados que são responsáveis pelo endurecimento.

Na figura 32 estão representadas as microestruturas dos tratamentos de solubilização a 1100°C. A microestrutura apresenta uma matriz austenítica na qual é possível observar uma precipitação grosseira essencialmente nas fronteiras de grão mesmo sem ataque. No tratamento de solubilização a 1100°C com o estágio de 4 horas os precipitados são muito mais pequenos (vide figura 32-a) do que no estágio de 8 horas sendo só visíveis em ampliações bastante elevadas (vide figura 32-b).

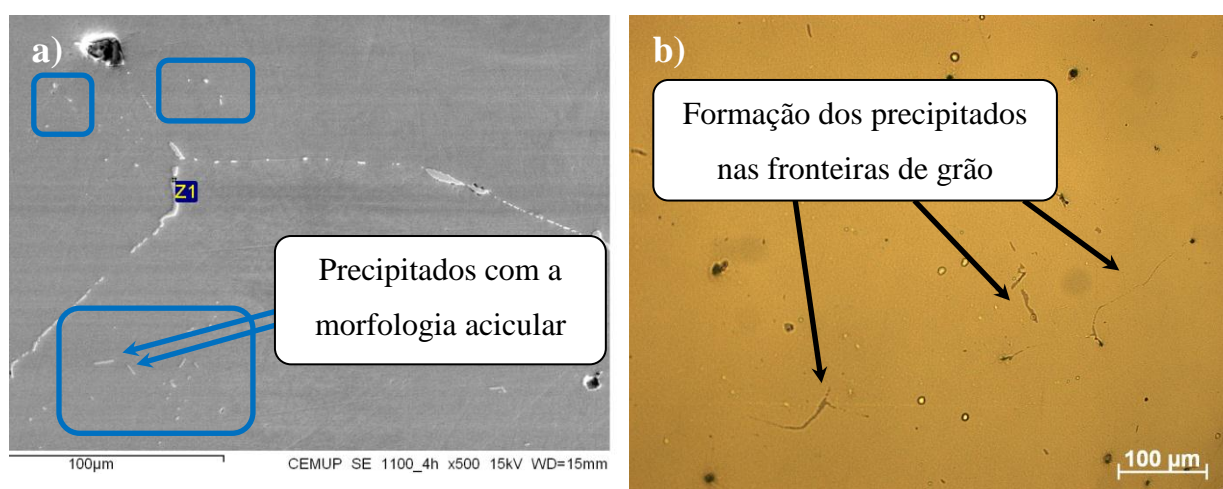


Fig. 32 – Fotomicrografias do tratamento de solubilização a 1100°C com estágio **a)** de 4h retirada no MEV através de electrões secundários; **b)** de 8h onde é visível a existência de precipitados grosseiros nas fronteiras de grão.

É ainda possível observar, para além da precipitação nas fronteiras de grão, uma precipitação intergranular. Desta forma é possível afirmar que estes não são os precipitados Ni_3Nb (γ''), visto que estes só são visíveis a ampliações superiores a 50000x [9].

A formação destes precipitados durante o tratamento de solubilização originou alguma curiosidade em especial identificar a sua composição sendo realizadas algumas microanálises EDS (vide figura 33).

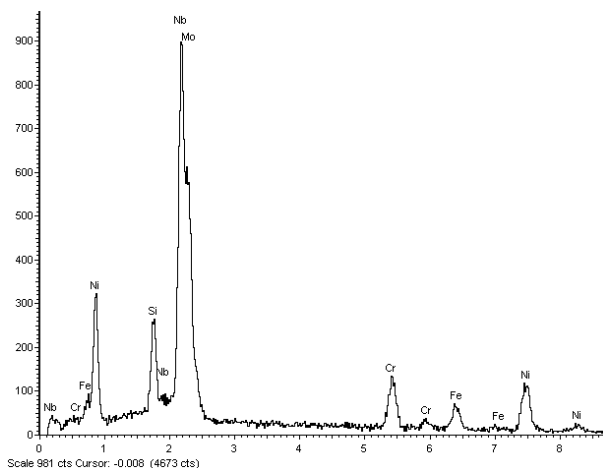


Fig. 33 - Composição química de Z1 determinada por EDS do tratamento de solubilização a 1100°C com estágio 4h.

Os resultados quantitativos da microanálise estão representados na tabela VII e sugerem que os precipitados nas fronteiras de grão são ricos em nióbio. A presença dos outros elementos em menor teores deve-se ao facto da análise EDS ser um pouco mais profunda, pelo que a banda interage com a matriz da liga. Na figura 32-a é possível ainda observar precipitados com a morfologia acicular sugerindo a presença de serão Ni_3Nb (δ), morfologia prejudicial para as propriedades mecânicas.

Tabela VII – Resultados quantitativos da microanálise por EDS referente à Z1 do tratamento de solubilização a 1100°C com estágio 4 horas.

Elemento	Si	Cr	Fe	Ni	Nb	Mo	Total
% Massa	4,29	9,41	6,35	22,15	45,18	12,63	100
% Atómica	10,59	12,54	7,88	26,15	33,71	9,12	99,99

3.3.2. Tratamento de solubilização a 1100°C/4h com envelhecimento

Nas figuras 34 e 35 estão representadas os valores de R_m , $R_{0.2}$, alongamento e dureza *Vickers* obtidos para o tratamento de solubilização a 1100°C com um estágio de 4 horas seguido do envelhecimento a 860°C (pontos pretos), 900°C (pontos cinzentos) e 940°C (pontos brancos).

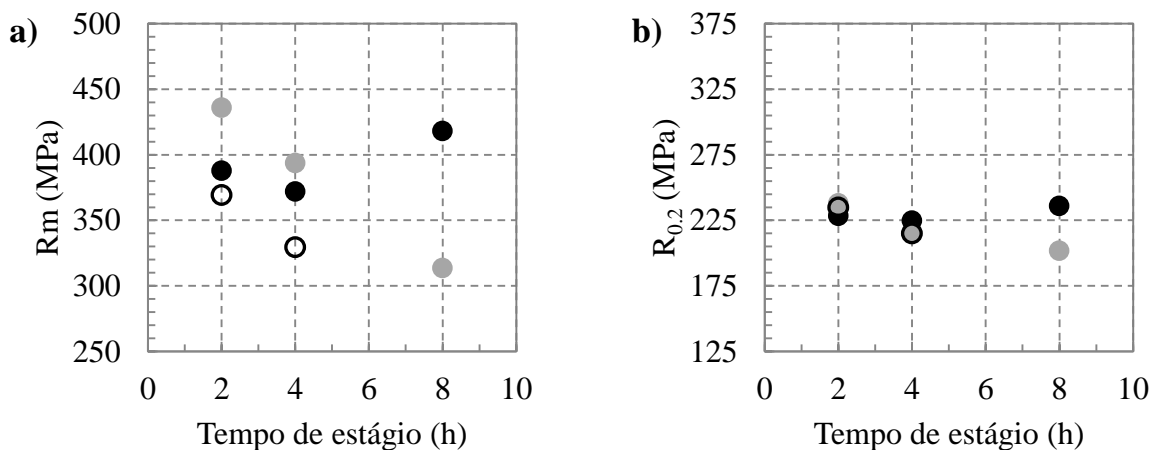


Fig. 34 – Resultados de **a)** R_m , **b)** $R_{0.2}$ relativos ao tratamento de solubilização a 1100°C com o estágio de 4h.

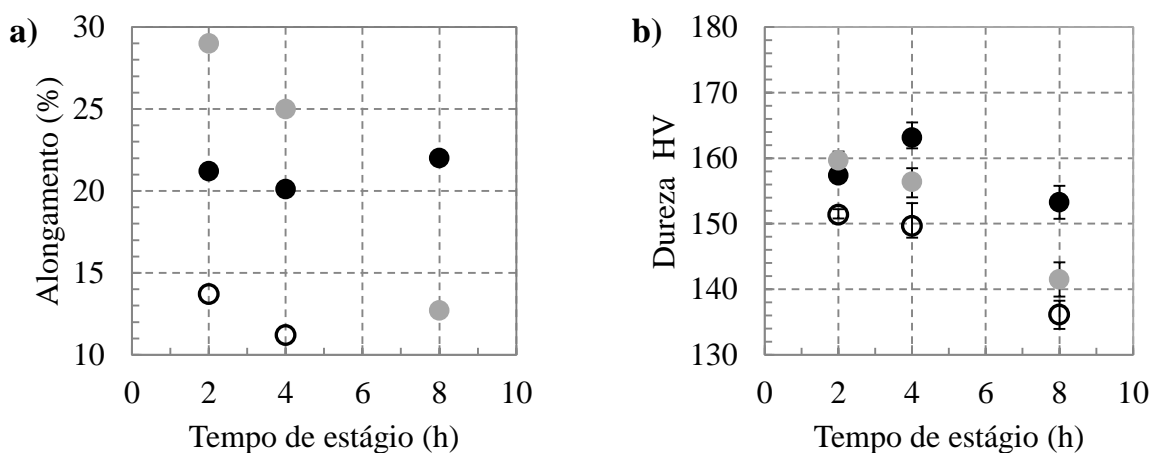


Fig. 35 - Resultados de **a)** alongamento, **b)** dureza relativos ao tratamento de solubilização a 1100°C com o estágio de 4h.

Devido à realização de um ensaio de tracção para cada condição torna-se difícil estabelecer alguma relação válida entre os valores dos ensaios. No entanto numa primeira análise é visível que os resultados obtidos com estes tratamentos não atingiram os valores exigidos pela norma ASTM A 494. No entanto observando as figuras 34 e 35 pode-se sugerir que para as temperaturas de envelhecimento de 900 e 940°C o pico de endurecimento máximo já terá sido

ultrapassado visto que existe uma tendência decrescente para todas as propriedades mecânicas analisadas. Enquanto para o envelhecimento a 860°C os valores de R_m , $R_{0.2}$ e alongamento demonstram a existência de um endurecimento mínimo para o estágio de 4 horas mas com uma tendência crescente. Estes valores representam o contrário dos valores de dureza obtidos, onde se pode verificar a existência de um pico de endurecimento máximo para o estágio de 4 horas. Os valores de dureza são mais fiáveis pois foram realizados cinco ensaios em cada amostra. Ainda é visível que os maiores resultados das propriedades retiradas dos ensaios de tracção são atingidos para o menor tempo de estágio de envelhecimento (2 horas) excepto para o envelhecimento a 860°C.

Na figura 36 está apresentada a microestrutura do tratamento de solubilização a 1100°C com estágio de 4 horas seguido de envelhecimento onde estão representadas as principais características deste tratamento.

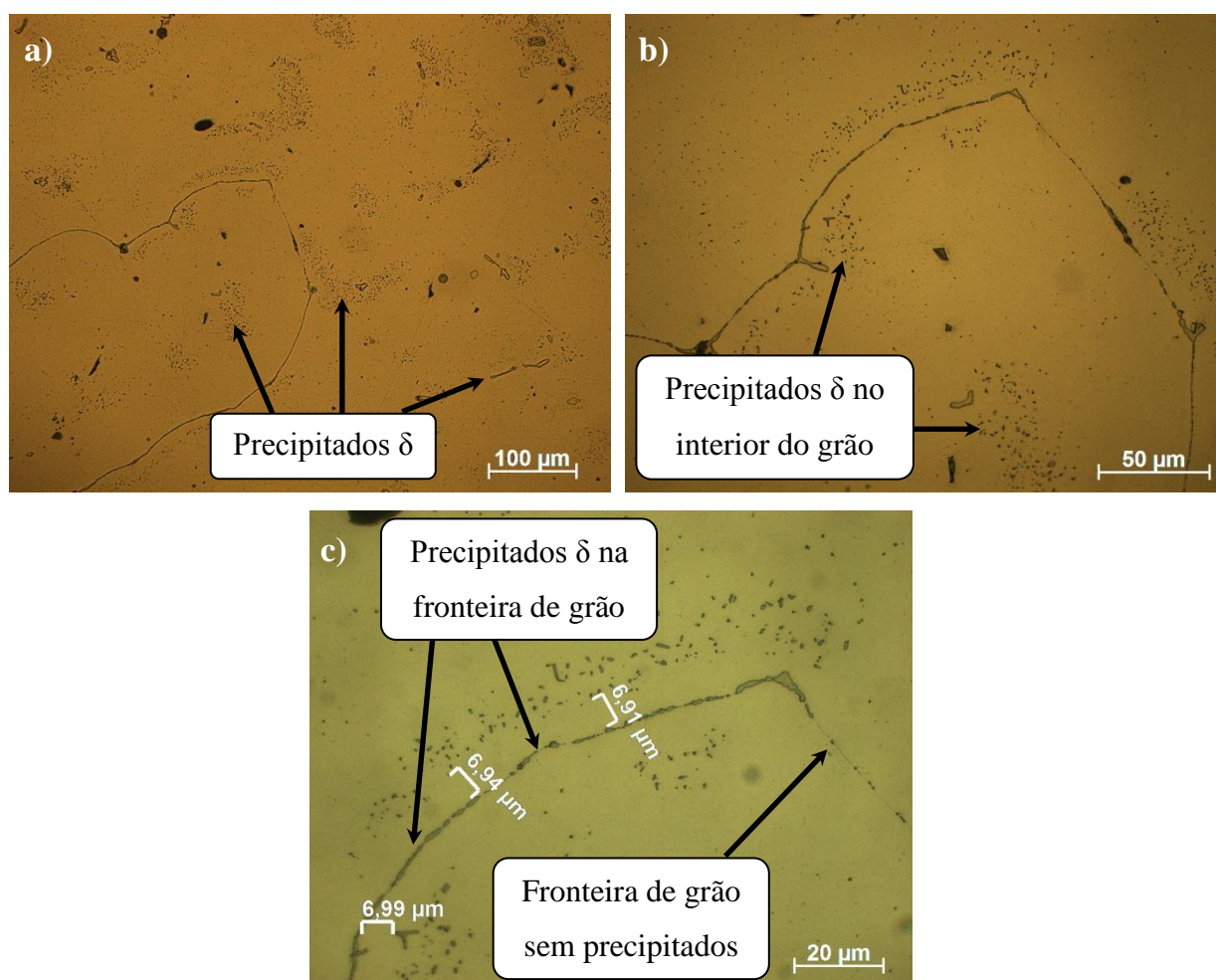


Fig. 36 – Fotomicrografias do tratamento de solubilização 1100°C com um estágio de 4h seguido de envelhecimento a 860°C com um estágio de 4h.

Numa primeira análise é possível observar que ocorreu uma precipitação não uniforme na liga, sugerindo que a temperatura de solubilização escolhida não foi a mais apropriada não permitindo a formação de uma solução sólida sobressaturada rica em nióbio. A presença dos precipitados visíveis na microestrutura sugere que a liga está no estado de sobreenvelhada e os precipitados poderão ser o Ni_3Nb (δ). Estes precipitados formam-se nas fronteiras de grão assim como no interior do grão. A precipitação na fronteira de grão promove a formação de uma zona pobre em soluto com uma distância aproximadamente de 7 μm como se pode também observar na figura 36-c, sendo ainda possível observar uma precipitação irregular na fronteira de grão, existindo mesmo uma zona sem precipitados.

3.3.3. Tratamento de solubilização a 1100°C/8h com envelhecimento

Nas figuras 37 e 38 estão representadas os valores de R_m , $R_{0.2}$, alongamento e dureza *Vickers* obtidas para o tratamento de solubilização a 1100°C com um estágio de 8 horas seguido do envelhecimento a 860°C (pontos pretos), 900°C (pontos cinzentos) e 940°C (pontos brancos).

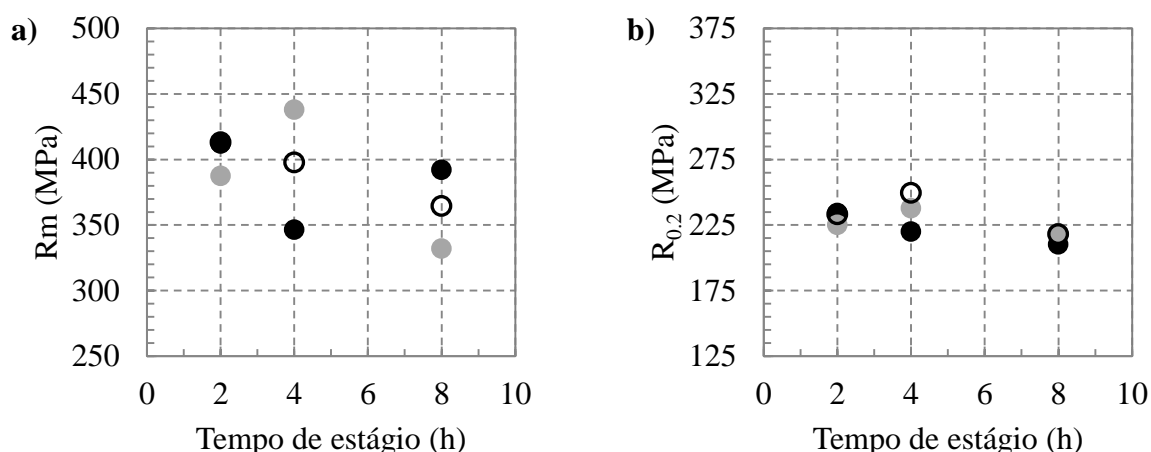


Fig. 37 - Resultados de **a)** R_m , **b)** $R_{0.2}$ relativos ao tratamento de solubilização a 1100°C com o estágio de 8h.

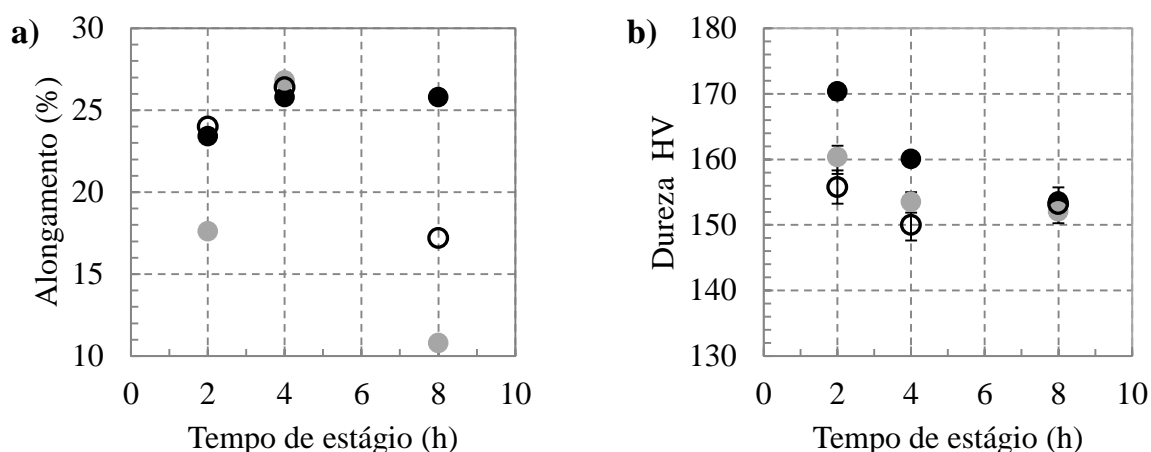


Fig. 38 - Resultados de **a)** alongamento, **b)** dureza relativos ao tratamento de solubilização a 1100°C com o estágio de 8h.

Os resultados obtidos com estes tratamentos não atingiram os valores exigidos pela norma ASTM A 494. Desta forma pode-se afirmar que não existe uma melhoria das propriedades mecânicas com o aumento do tempo de estágio de 4 horas para 8 horas. Devido à realização de um ensaio de tracção para cada condição torna-se difícil estabelecer alguma relação válida entre os valores dos ensaios. No entanto através da análise das figuras 37 e 38 é possível verificar a existência de um pico de endurecimento para o envelhecimento a 900°C com um estágio de 4 horas, sendo que mais uma vez os resultados dos ensaios de dureza demonstram o contrário.

Na figura 39 está apresentada a microestrutura do tratamento de solubilização a 1100°C com estágio de 8 horas seguido de envelhecimento onde estão representadas as principais características deste tratamento. Com o aumento do tempo de estágio do tratamento de solubilização de 4 para 8 horas, onde também é evidente uma precipitação não uniforme. Este aumento do tempo de estágio do tratamento de solubilização revela-se também insuficiente para promover a formação de uma solução sólida sobressaturada. Através da análise da figura 39 é possível observar a presença de precipitados o que indica que a liga está no estado sobreenvelhado. Comparando as figuras 36 e 39 é possível observar o crescimento dos precipitados. Na figura 39 é possível observar a existência de precipitados mais grosseiros e com uma morfologia mais acicular (em especial na figura 39-b e c), o que sugere que estejamos na presença do precipitado Ni_3Nb (δ), morfologia mais prejudicial para as propriedades mecânicas.

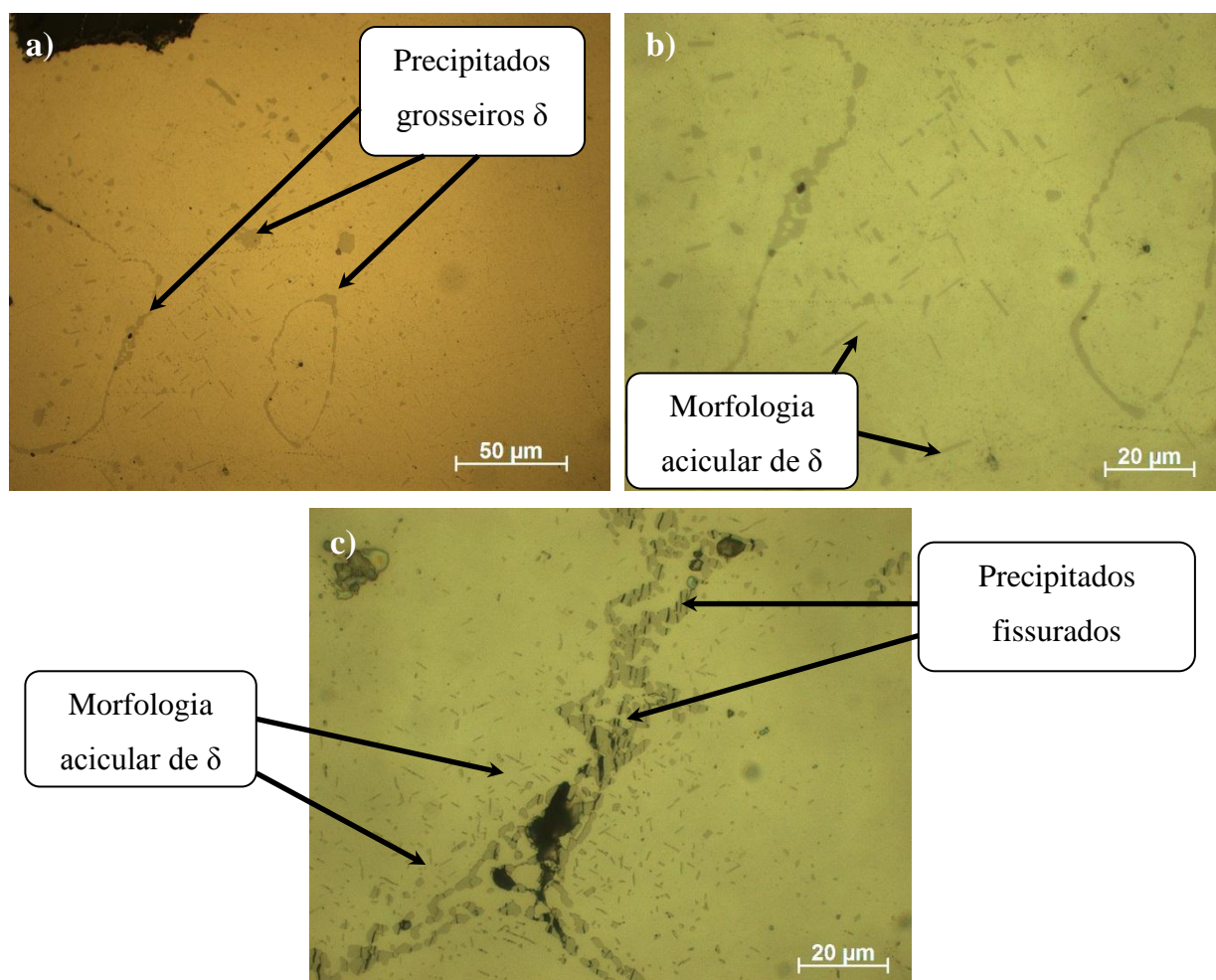


Fig. 39 – Fotomicrografias do tratamento de solubilização 1100°C com um estágio de 8h seguido de envelhecimento a 860°C com um estágio de 8h **a)** e **b)** sem deformação; **c)** deformada até à ruptura.

Ainda é possível observar que os precipitados grosseiros são os primeiros a fissurar (figura 39-c), verificando-se a existência de uma enorme concentração de precipitados mais pequenos de morfologia acicular à sua volta.

De acordo com os resultados obtidos para os tratamentos de solubilização a 1100°C é possível concluir que esta temperatura é insuficiente visto que não dissolve os precipitados que resultam do estado *as-cast*, podendo mesmo promover a sua formação no decurso dos próprios tratamentos de solubilização. O aumento do tempo de estágio no tratamento de solubilização a 1100°C não resulta numa melhoria nas propriedades mecânicas, promovendo a formação de precipitados maiores e com um morfologia mais acicular.

3.4. Caracterização do tratamento de solubilização a 1200°C

3.4.1. Tratamento de solubilização a 1200°C sem envelhecimento

Na tabela VIII estão representados os valores de dureza *Vickers* para o tratamento de solubilização a 1200°C com um estágio de 4 horas.

Tabela VIII - Valores dos ensaios de dureza *Vickers* relativos aos tratamentos de solubilização a 1200°C da liga UNS N08826.

Solubilização a 1200°C	Dureza HV		
	Máxima	Média	Mínima
Estágio 4h	122	120	118

Através da comparação das tabelas V, VI e VIII é possível observar que o tratamento de solubilização a 1200°C com estágio de 4 horas possui valores de durezas semelhantes às do estado *as-cast*. Para o tratamento de solubilização a 1200°C não se verifica o aumento de dureza como nos tratamentos de solubilização a 1100°C, desta forma os resultados sugerem que a temperatura para a realização do tratamento de solubilização para a liga UNS N08826 deverá ser próxima dos 1200°C, visto promover a formação de uma solução sobressaturada de forma a provocar um endurecimento eficiente.

Para tratamentos de solubilização a 1200°C com os estágios de 4 horas é visível a presença de alguns precipitados provavelmente ricos em nióbio (vide figura 40). Na amostra foram analisadas diversas zonas de forma a verificar se os elementos estão homogeneamente distribuídos pela liga estando os resultados apresentados na tabela IX.

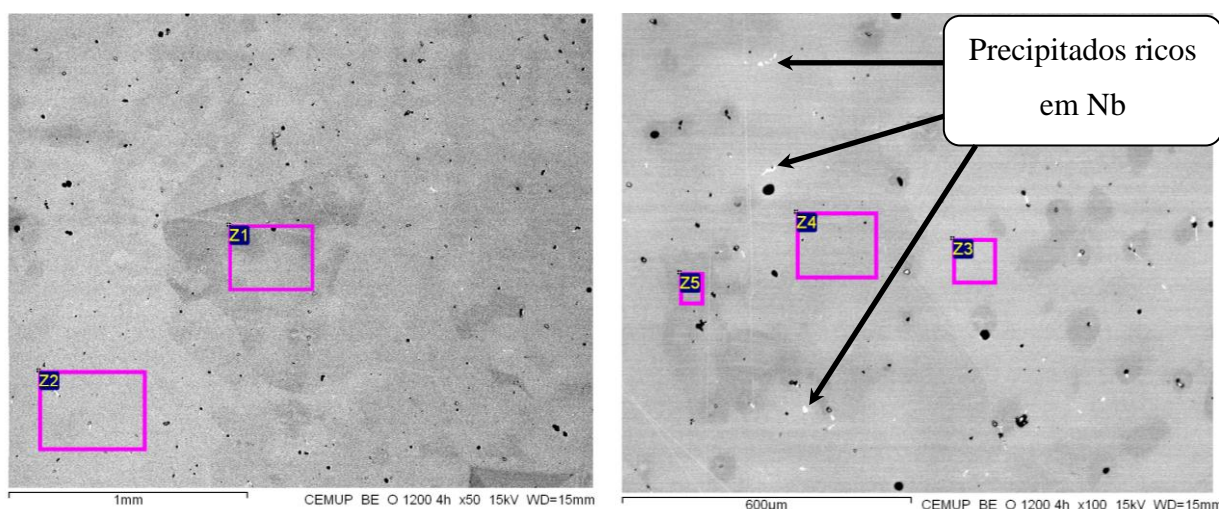


Fig. 40 – Fotomicrografias retiradas no MEV através electrões retrodifundidos do tratamento de solubilização a 1200°C com um estágio de 4 horas e identificação das zonas onde foram realizadas as microanálises por EDS.

Na tabela IX é possível verificar que a % em massa dos elementos de liga mantém-se mais ou menos constante nas zonas analisadas. Comparando estes valores com os da tabela II verifica-se que os teores dos elementos de liga são semelhantes exceptuando os teores do carbono e oxigénio, onde existe uma diferença significativa.

Tabela IX – Resultados quantitativos da microanálise por EDS referente nas diferentes zonas do tratamento de solubilização a 1200°C com um estágio de 4 horas.

Elemento		C	O	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Nb	Mo
% Massa	Z1	2,79	1,18	0,64	20,26	0,66	27,87	39,92	2,11	0,94	3,62
	Z2	2,62	0,93	0,66	19,62	1,01	28,47	40,7	1,46	1,13	3,38
	Z3	2,62	1,14	0,63	19,65	0,96	27,79	39,82	2,12	1,36	3,9
	Z4	2,86	0,83	0,59	20	1,12	27,82	39,84	2,04	1,52	3,39
	Z5	3,06	1,12	0,59	20,01	0,81	28,88	38,97	1,61	1,22	3,73
	Média	2,79	1,04	0,62	19,91	0,91	28,17	39,85	1,87	1,23	3,60
	Variação máxima	0,27	0,21	0,04	0,35	0,25	0,71	0,88	0,41	0,29	0,30

O teor de carbono onde supera largamente o teor exigido pela norma ASMT A 494. Espera-se que os valores da tabela IX e da II não sejam rigorosamente iguais, em especial porque as microanálises *EDS* são análises pontuais (ou superficiais), o que é muito diferente de análises em massa. Para além disso, os erros de quantificação no *EDS* são maiores para os elementos mais leves como é o caso do carbono. A utilização dos padrões internos do sistema *EDS* pode levar a alguma discrepância nos resultados, não sendo muito significativos (por exemplo, cerca de 1% em massa).

Através de uma boa preparação das amostras mesmo sem ataque é possível observar as fronteiras de grão e a presença de maclas como se pode observar na figura 41. Uma macla consiste num par de falhas de empilhamento em que a estrutura cristalina está invertida como que entre dois espelhos paralelos [9].

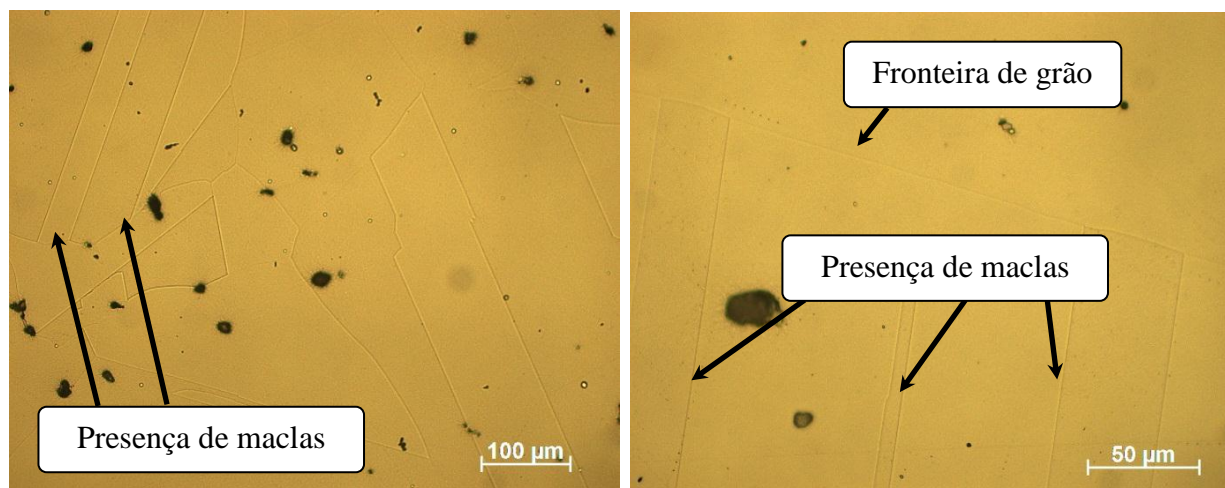


Fig. 41 – Fotomicrografias do tratamento de solubilização a 1200°C com estágio de 4 horas onde é possível observar fronteiras de grão e maclas.

3.4.2. Tratamento de solubilização a 1200°C/4h seguido de envelhecimento

Na figura 42 estão representados os valores de dureza *Vickers* obtidos para o tratamento de solubilização a 1200°C com um estágio de 4 horas seguido do envelhecimento a 860°C (pontos pretos), 900°C (pontos cinzentos) e 940°C (pontos brancos). Numa análise inicial é possível observar que os valores de dureza máxima obtidos para o tratamento de solubilização a 1200°C com um estágio de 4 horas seguido de envelhecimento são superiores aos resultados promovido pelos tratamentos de solubilização a 1100°C.

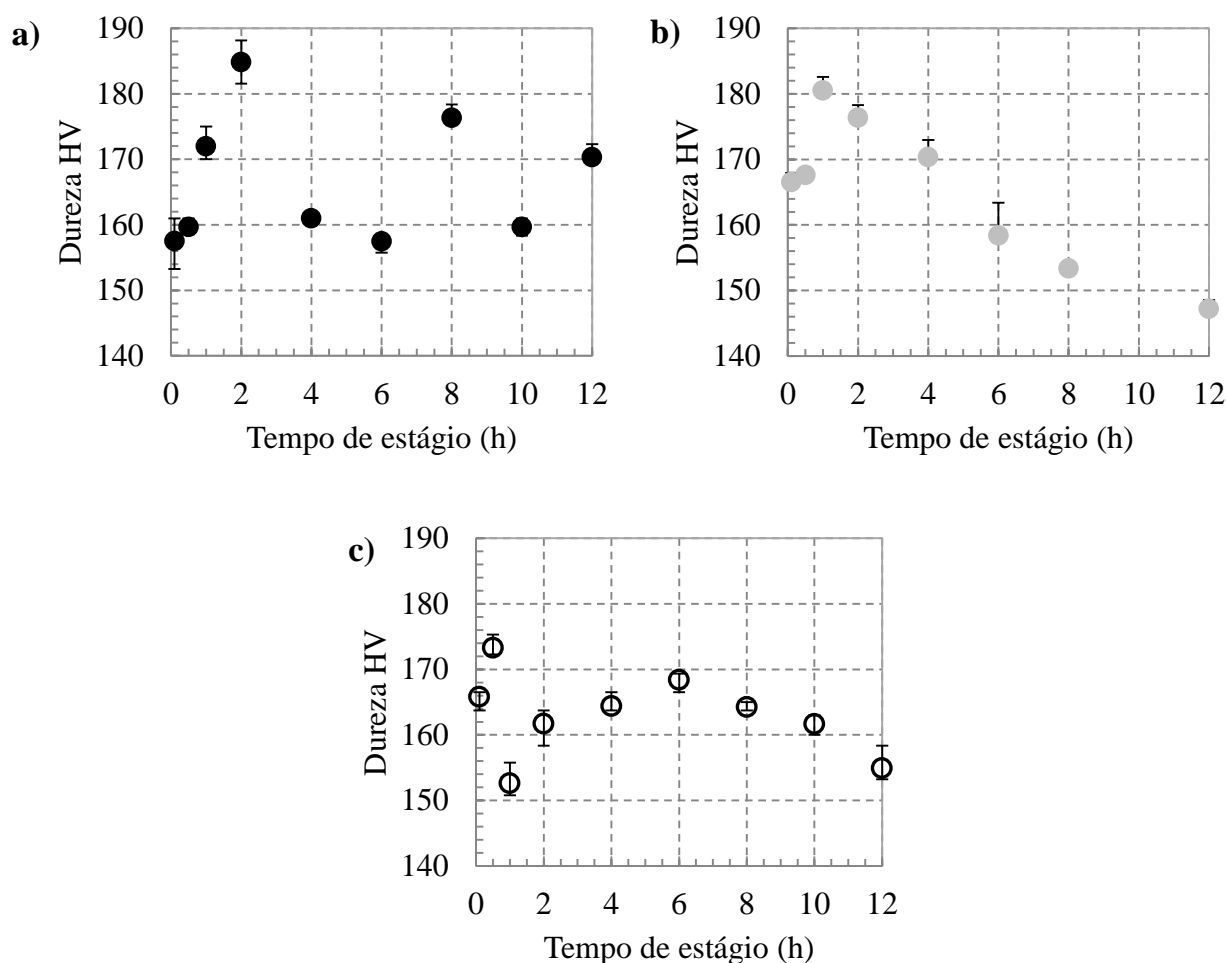


Fig. 42 – Curva de envelhecimento para a temperatura **a)** 860°C; **b)** 900°C; **c)** 940°C com o tratamento de solubilização a 1200°C com um estágio de 4h.

Através da análise da figura 42 é visível a evolução da curva de endurecimento onde com o aumento da temperatura de envelhecimento o pico de endurecimento ocorre para um menor tempo de estágio. Langdon T. *et al.* [33] refere que para temperaturas de envelhecimento baixas a precipitação de δ (Ni_3Nb) é antecedida por γ'' (Ni_3Nb), enquanto se forem utilizadas temperaturas de envelhecimento elevadas a fase precipita δ (Ni_3Nb) directamente da austenite. Os resultados sugerem que a cinética de precipitação da fase γ'' é muito mais lenta para temperaturas de envelhecimento mais baixas.

Os valores de dureza máxima obtidos foram para o envelhecimento a 860°C com estágio de 2 horas e para o envelhecimento a 900°C com o estágio de 1 hora. Após a determinação dos picos de endurecimento máximo foram realizados novos tratamentos em tarugos nas condições seleccionadas, estes foram maquinados dando origem a provetes de tracção que

foram ensaiados. Os resultados dos novos ensaios de tracção no qual os resultados figuram na tabela X.

Tabela X – Propriedades mecânicas resultantes dos novos ensaios de tracção com o tratamento de solubilização a 1200°C com um estágio de 4h seguido de envelhecimento.

Envelhecimento (°C)	Propriedades mecânicas			
	R _{0,2} (MPa)	R _m (MPa)	A (%)	Dureza HV
860	280	493	41,5	185
	287	479	28,9	
	303	530	39,3	
Média	292	511	40,4	
900	282	525	35,7	180
	287	532	33,3	
	292	523	34,6	
Média	287	527	34,5	

Através da realização destes novos ensaios foi possível superar os valores de resistência mecânica propostos pela norma ASTM A 494. Analisando a tabela X pode-se verificar que os valores de resistência mecânica obtidos no envelhecimento a 900°C superam os valores propostos pela norma para todos os ensaios realizados sugerindo ser a temperatura de envelhecimento mais indicada.

A análise da microestrutura na condição de endurecimento máximo foi bastante difícil pois não era possível observar a presença de nenhum precipitado Ni₃Nb sendo possível identificar alguns grãos onde foram analisadas duas zonas (vide figura 43). No entanto é visível a presença de alguns precipitados intergranulares provavelmente ricos em nióbio. Através da análise da figura 43 em conjunto com a tabela XI é possível sugerir que a composição química mantém-se bastante semelhante entre as zonas analisadas.

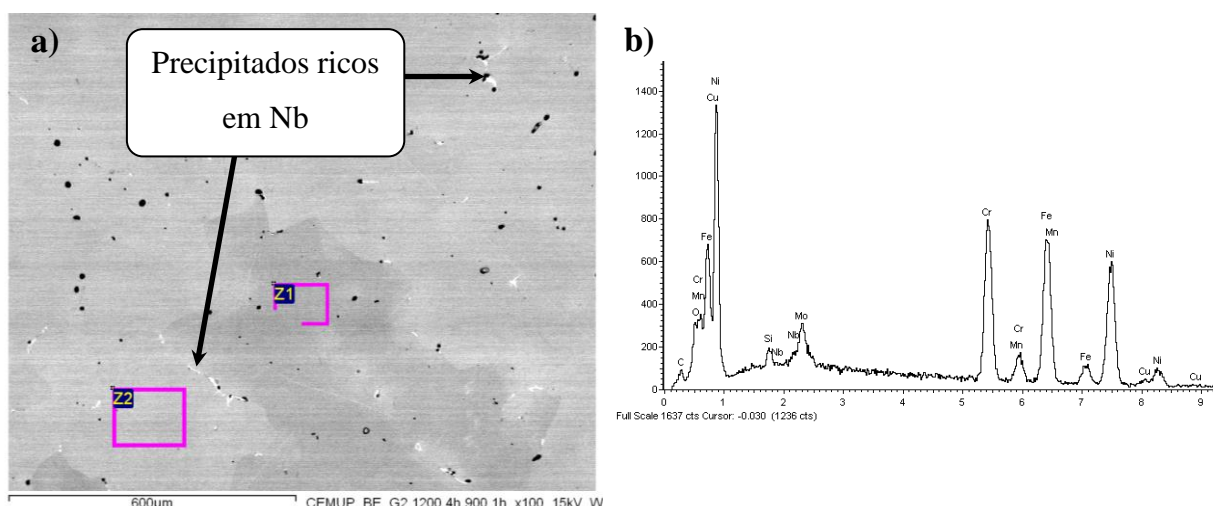


Fig. 43 – a) Fotomicrografia retirada no MEV através electrões retrodifundidos; b) composição química de Z1 e Z2 determinada por EDS; do tratamento de solubilização a 1200°C com um estágio de 4h seguido de envelhecimento a 900°C com um estágio de 1h.

Através das análises realizadas é possível também constatar que novamente os teores em carbono ultrapassam o valor permitido pela norma ASTM A 494 como já foi tinha sido verificado anteriormente.

Tabela XI - Resultados quantitativos da microanálise referente nas diferentes zonas do tratamento de solubilização a 1200°C/4h seguido de envelhecimento a 900°C/1h.

Elemento		C	O	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Nb	Mo
% Massa	Z1	2,76	1,24	0,67	19,43	0,99	27,62	40	2,38	1,29	3,62
	Z2	2,95	1,03	0,68	18,93	1,25	28,1	40,53	2,08	0,81	3,64
	Média	2,86	1,14	0,68	19,18	1,12	27,86	40,27	2,23	1,05	3,63
	Variação máxima	0,10	0,11	0,01	0,25	0,13	0,24	0,27	0,15	0,24	0,01

Devido à dificuldade encontrada na visualização dos precipitados na condição de endurecimento máximo foram analisadas algumas amostras sobreenvelhadas. Na amostra 1200°C com estágio de 4 horas seguido de envelhecimento a 900°C com um estágio de 8 horas é possível observar a presença de precipitados nas fronteiras de grão assim como no seu interior de forma a garantir um maior endurecimento (vide figura 44). Foram realizadas várias

microanálises em EDS em diversas zonas na amostra estando o resultado representado na tabela XII.

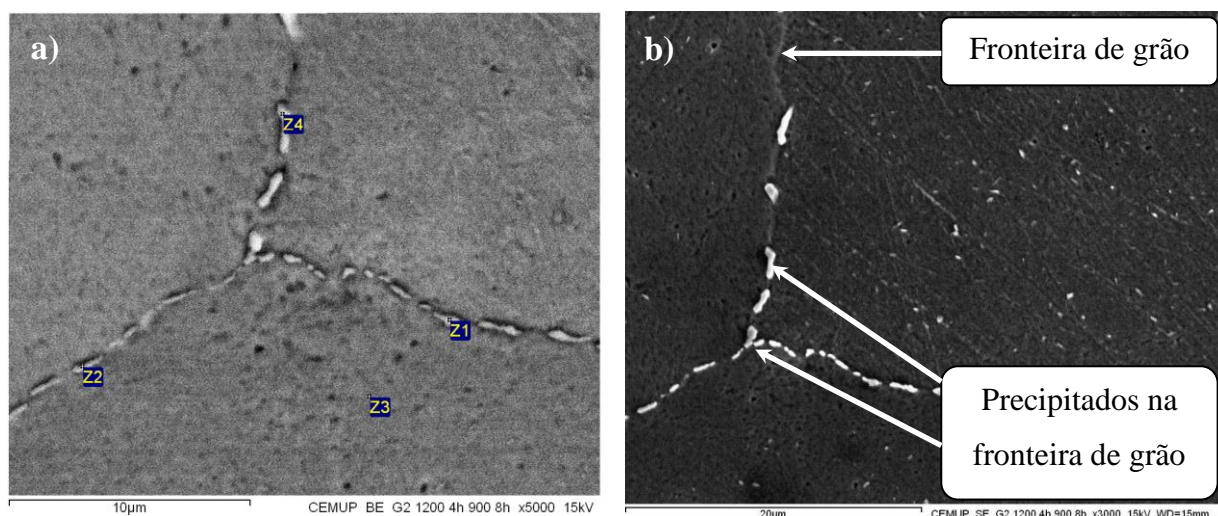


Fig. 44 – Fotomicrografias retiradas em MEV do tratamento de solubilização a 1200°C/4h seguido de envelhecimento a 900°C/8h **a)** zonas onde foram realizadas as microanálises EDS (electrões retrodifundidos); **b)** precipitados da fase endurecedora (electrões secundários).

Tabela XII - Resultados quantitativos das microanálise referente as diferentes zonas do tratamento de solubilização a 1200°C/4h seguido de envelhecimento a 900°C/1h.

Elemento		C	O	Si	S	Cr	Fe	Ni	Nb	Mo	Relação atômica Ni/Nb
Z1	% Massa	-	-	3,5	-	16	18,6	33,4	17	11,5	-
	% Atômica	-	-	7,6	-	18,8	20,4	34,7	11,2	7,33	3,0
Z2	% Massa	3,84	1,8	3,2	2,9	18,4	20,1	37	12,8	-	-
	% Atômica	15,1	5,2	5,4	4,2	16,7	17	29,8	6,52	-	4,6
Z3	% Massa	4,09	-	0,8	-	21	28,7	42,1	-	3,41	-
	% Atômica	16,7	-	1,3	-	19,8	25,2	35,2	-	1,74	-
Z4	% Massa	-	1,5	2,7	-	17,2	21,7	35,8	12,5	8,6	-
	% Atômica	-	5,4	5,5	-	19	22,3	35	7,69	5,14	4,5
Z7	% Massa	6,74	-	0,8	-	21	24,3	34,1	7,96	5,09	-
	% Atômica	26,1	-	1,4	-	18,8	20,2	27	3,99	2,47	6,8

Através da análise da tabela XII os resultados da zona analisada referente à matriz demonstram a ausência do nióbio sugerindo que este se encontra totalmente precipitado na fase endurecedora. De forma a tentar identificar o precipitado presente nas zonas Z1, Z2, Z4, Z7 foi calculada a relação entre a % atômica do níquel e o nióbio e em todos os casos verificou-se a existência de uma relação superior a 3 sendo mesmo na Z1 é igual a 3. Isto significa que o precipitado presente é o Ni_3Nb .

3.4.3. Caracterização do sobreenvelhecimento a 900°C

Com o objectivo de caracterizar melhor a microestrutura da liga e de acordo com a bibliografia que refere que a realização de um envelhecimento prolongado a altas temperaturas promove a transformação da fase endurecedora γ'' (Ni_3Nb) na fase δ sendo o mesmo composto mas com outra morfologia mais frágil e visível no microscópio óptico. O envelhecimento a 900°C foi onde foram atingidos os valores das propriedades mecânicas exigidos pela norma ASTM A 494, sendo a temperatura escolhida para a caracterização do sobreenvelhecimento. Foram então realizados novos tratamentos de solubilização a 1200°C com um estágio de 4 horas sendo as amostras arrefecidas em água. Seguidamente foram realizados vários envelhecimentos a 900°C com diferentes estágios, estando os valores de dureza representados na figura 45.

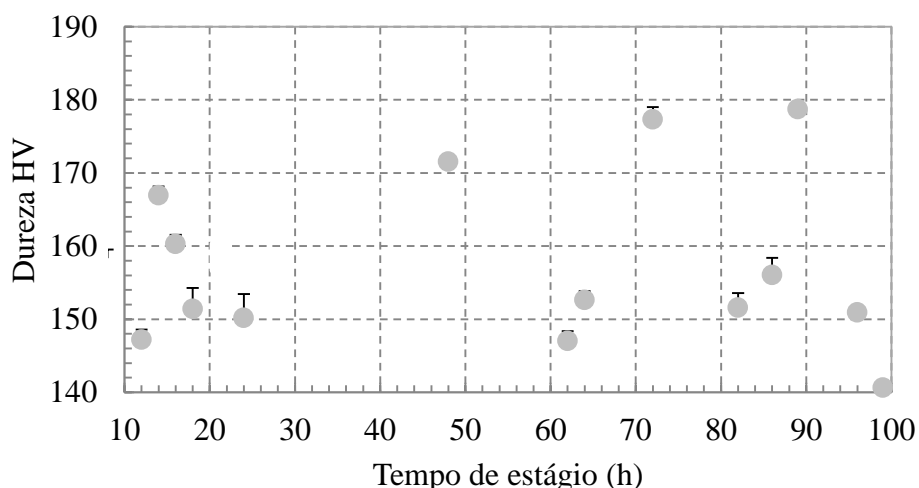


Fig. 45 – Curva de envelhecimento para a temperatura 900°C com o tratamento de solubilização a 1200°C com um estágio de 4h.

Através análise da figura 45 não é possível estabelecer uma relação evidente entre o tempo de estágio e a dureza, sugerindo os resultados a existência de vários picos de endurecimento no entanto, era necessário mais pontos para poder retirar conclusões.

Na figura 46 está representada a presença de precipitados distribuídos de um modo mais uniforme na matriz, o que não acontecia para os tratamentos de solubilização a 1100°C. Um maior estágio de envelhecimento resulta no crescimento dos precipitados Ni_3Nb alterando a sua morfologia resultando numa diminuição das propriedades mecânicas.

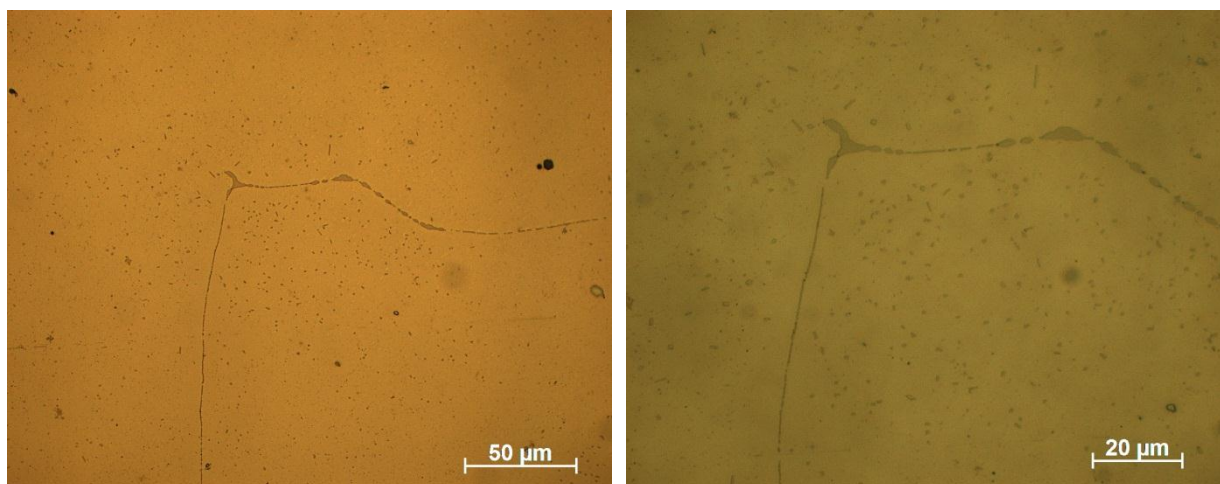


Fig. 46 – Fotomicrografias do tratamento de solubilização a 1200°C com um estágio de 4 horas seguido do envelhecimento 900°C com um estágio de 18 horas.

À medida que o tempo de estágio de envelhecimento aumenta os precipitados vão aumentar de tamanho como se pode observar na figura 47. Nesta é possível observar a uniformidade da precipitação o que sugere que a temperatura de 1200°C para a solubilização demonstra ser uma boa escolha. Para além disso é visível a presença de precipitados quer na fronteira de grão assim como no interior dos mesmos. Ainda é visível a formação de uma zona livre de precipitado junto às fronteiras de grão assim como a alteração de morfologia do precipitado de globular para acicular.

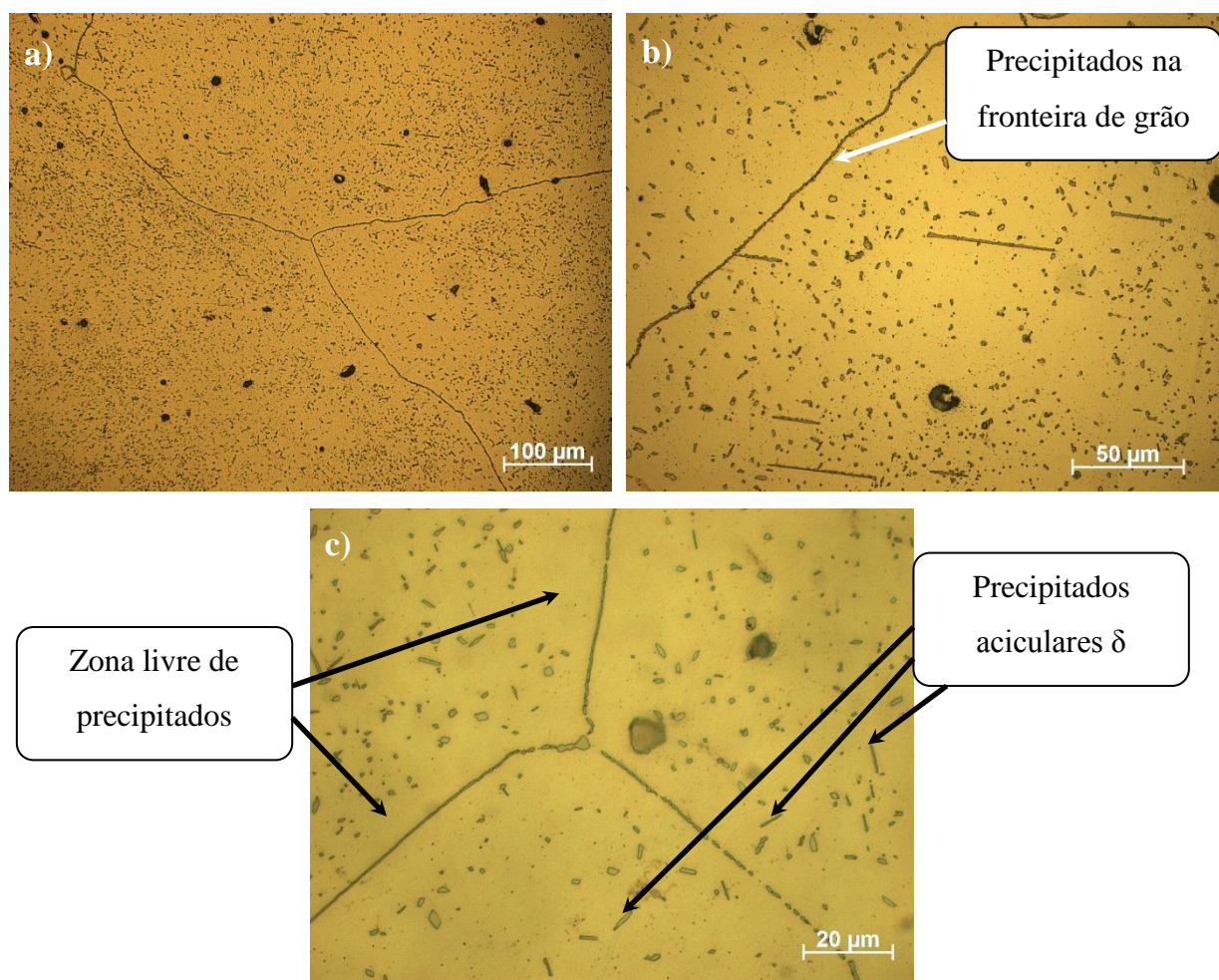


Fig. 47 – Fotomicrografias do tratamento de solubilização a 1200°C com um estágio de 4 horas seguido do envelhecimento 900°C com um estágio de 72 horas.

3.4.4. Diminuição do estágio do tratamento de solubilização a 1200°C

Analisados os resultados até ao momento e com o objectivo de diminuir o custo do tratamento mas mantendo as mesmas propriedades (envelhecimento a 900°C), foi então realizado um tratamento de solubilização com um estágio de 2 horas. Na tabela XIII está representada a dureza do tratamento a 1200°C com um estágio de 2 horas. Comparando estes resultados com os da tabela VIII é possível observar que existe uma ligeira diferença entre o estágio a de 2 horas e 4 horas a 1200°C, sendo que o menor resultado de dureza é para o de 2 horas. O que pode significar um estado mais macio do material que resulta num melhor tratamento de solubilização.

Tabela XIII – Valores de dureza *Vickers* do tratamento de solubilização a 1200°C com um estágio de 2 horas.

Dureza HV			
Solubilização a 1200°C	Máxima	Média	Mínima
Estágio 2h	115	114	112

Através da comparação dos resultados de dureza do envelhecimento a 900°C para os diferentes tratamentos de solubilização a 1200°C verifica-se que a diferença não é quase nenhuma. O pico de dureza ocorre para a mesma temperatura de estágio de envelhecimento assim como o valor também é muito semelhante (figura 48).

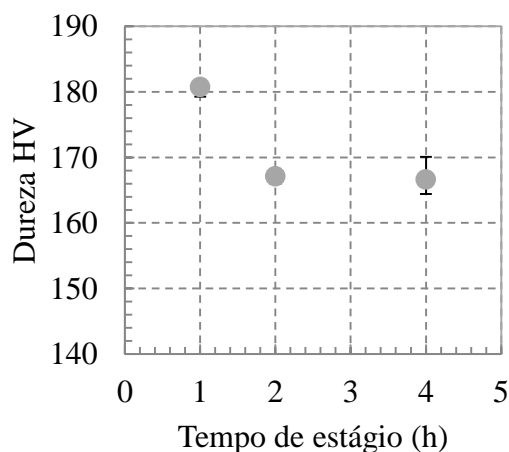


Fig. 48 – Curva de envelhecimento para a temperatura 900°C com o tratamento de solubilização a 1200°C com um estágio de 2h.

3.5. Relação entre R_m e $R_{0.2}$ vs dureza HV

Na figura 49 estão representados os valores de R_m e $R_{0.2}$ em função da dureza. Nesta é possível observar a existência de uma tendência ambos os casos, sendo a relação entre R_m/HV é aproximadamente 2,6 enquanto a relação entre $R_{0.2}/HV$ é aproximadamente 1,5.

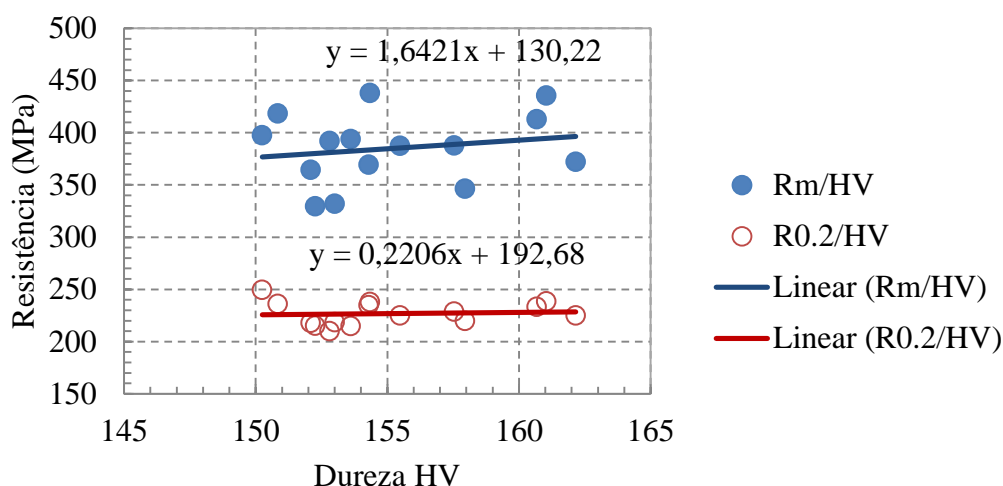


Fig. 49 - Relação entre os valores de R_m e $R_{0.2}$ em função da dureza Vickers.

Capítulo 4 - Conclusões

Através deste trabalho referente à liga UNS N08826 pode-se retirar as seguintes conclusões:

- tratamentos de solubilização a 1100°C não promovem a solubilização da liga, mas a precipitação das fases com elevados teores de nióbio;
- tratamentos de solubilização à temperatura de 1200°C devem ter um estágio no mínimo de 2 horas para a solubilização estar completa;
- cinética de precipitação da fase Ni_3Nb é muito mais lenta para temperaturas de envelhecimento mais baixas;
- tratamento térmico para a liga atingir as propriedades exigidas pela norma é através de uma solubilização a 1200°C com um estágio de 4 horas seguido de arrefecimento em água, posteriormente é realizado um envelhecimento à temperatura de 900°C com um estágio de 1 hora;
- ataque 15ml HCl mais 10ml de HNO_3 mais 10 ml de CH_3COOH revela o precipitado Ni_3Nb ;
- relação para a liga entre R_m/HV é aproximadamente 2,6 enquanto a relação entre o $R_{0.2}/HV$ é aproximadamente 1,5.

Bibliografia

- [1] Reed R.: *The Superalloys Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, 1ª edição, 2006, pp.1 – 31.
- [2] Meetham G., Voorde M., *Materials for High Temperature Engineering Applications*, Springer, 1ª edição, 2000, pp. 1 - 8; 35 - 96.
- [3] Lamb S., *CASTI Handbook of Stainless Steels & Nickel alloys*, CASTI, 2ª edição, 2002, pp. 1 - 24.
- [4] Davis J., *Heat-Resistant Materials*, ASM International, 1ª edição, 1997, pp. 3 – 12; 222 - 253.
- [5] Campbell F., *Elements of Metallurgy and Engineering Alloys*, ASM International, 1ª edição, 2008, pp. 563 – 581.
- [6] Barnett S., *Nickel in Society Lasting Value, Innovative Solutions*, Nickel institute, Novembro de 2000, pp. 48 – 46.
- [7] Hartline Performance, *NiCrFe based alloy*, disponível em: www.hartlineperformance.com/wastegate.html/ acesso a 13 de Março de 2010.
- [8] Jones R., *Environmental Effects on Engineered Materials*, Marcel Dekker, 10ª edição, 2001, pp. 55 – 74.
- [9] Davis J., *ASM specialty handbook: nickel, cobalt, and their alloys*, ASM International, 1ª edição, 2000, pp. 136 – 149.
- [10] Davis J., *Alloying: Understanding the Basics*, ASM International, 2ª edição, 2001, pp. 495 - 519.
- [11] Farrar J., *The alloy tree: A guide to low-alloy steels, stainless steels and nickel-base alloys*, Woodhead Publishing Limited, 1ª edição, 2004, pp. 176 – 184.
- [12] DuPont J., Lippold J., Kiser S., *Welding Metallurgy and Weldability of Nickel-Base Alloys*, John Wiley & Sons, 1ª edição, 2009, pp. 1 - 5.
- [13] Viana F., Apontamentos da disciplina Ciência dos Materiais 2007/2008 - Mecanismo de endurecimento.
- [14] Callister W., *Materials Science and Engineering An Introduction*, John Wiley & Sons, 2007, pp. 88 - 191.
- [15] Hull D., Bacon D., *Introduction to dislocations*, Butterworth-Heinemann, 4ª edição, 2001, pp. 4 -20, 145 – 156.

- [16] Smallman R., Bishop R., *Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering Science, process, applications*, Butterworth-Heinemann, 6ª edição, 2007, pp. 265 – 284.
- [17] Porter D., Easterling K., *Phase Transformations in Metals Alloys*, Chapman & Hall, 2ª edição, 1996, pp. 263 – 320.
- [18] Cahn R., Haasen P., *Physical Metallurgy*, Volume III, North-Holland, 1996, pp. 2010 – 2065.
- [19] Reed-Hill R., *Physical Metallurgy Principles*, Liton Education Publishing, 1973, pp. 326 – 375.
- [20] Laboratório de Material Didático Multimídia, *Ciência dos Materiais*, disponível em: www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=20&top=122/ acesso a 30 de Março de 2010.
- [21] Seetharaman S., *Fundamentals of Metallurgy*, Woodhead Publishing, 2005, pp. 275 – 290.
- [22] Zangrandi A., *Efeito da deformação a frio nas propriedades de tracção e no comportamento em fadiga de uma fadiga alumínio de alta resistência do tipo 7475*, Universidade Estadual de Campinas, 1988, pp. 26.
- [23] Donachie M., Donachie S., *Superalloys: A technical guide*, ASM International, 2ª edição, 2002, pp. 15 - 39.
- [24] ASTM E 112 (2004), “Standard Test Methods for Determining Average Grain Size”.
- [25] Crook P., *Corrosion of Nickel and Nickel-Base Alloys*, ASM Handbook Volume 13B Corrosion: Materials, ASM International, 1ª edição, 2005, pp. 228 – 240.
- [26] Ezugwu E., Wang Z., Machado A., *The machinability of nickel-based alloys: a review*, Journal of Materials Processing Technology, Volume 86, 1999, pp. 1 – 16.
- [27] ASTM A 494/A 494M (2007), “Standard Specification for Castings, Nickel and Nickel Alloy”.
- [28] ASTM E-08 (2004), “Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials”.
- [29] ASTM E-384 (1999), “Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials”.
- [30] ASTM E 407 (1999), “Standard Practice for Microetching Metals and Alloys”.
- [31] Voort G., *Metallography: Principles and Practice*, ASM International, 4ª edição, 2007, pp. 662 – 669.
- [32] Al-Meshari A., Little J., *Oxidation of Heat-resistant Alloys*, Oxidation Materials, Volume 69, 2008, pp. 109 – 118.

[33] Langdon T., Huang Y., *The evolution of delta-phase in superplastic Inconel 718 alloys*, Journal of Materials Science, 2007, pp. 421 – 427.